

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO METALURŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE UTICAJA TEMPERATURE SINTEROVANJA
NA TERMOSTABILNOST NISKOCEMENTNIH
VISOKOALUMINATNIH VATROSTALNIH BETONA

-doktorska disertacija-

Mr Sanja Martinović, dipl. inž.

Beograd, 2011.

Mentor

**Dr Tatjana Volkov Husović, vanredni profesor
Tehnološko - metalurški fakultet u Beogradu**

.....

Članovi komisije:

**Dr Karlo Raić, redovni profesor
Tehnološko - metalurški fakultet u Beogradu**

.....

**Dr Branko Matović, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke 'Vinča'**

.....

**Dr Marina Dojčinović, docent
Tehnološko - metalurški fakultet u Beogradu**

.....

Datum odbrane doktorske disertacije:.....

Kandidat

Mr Sanja Martinović, dipl. inž.

.....

Beograd, 2011.

Predgovor

Ideja o ovoj doktorskoj disertaciji nastala je 2008. god. u saradnji sa Prof.dr Tatjanom Volkov Husović koja je veliki deo svog istraživačkog veka posvetila intenzivnom radu u oblasti ispitivanja termostabilnosti vatrostalnih materijala i implementaciji novih metoda za praćenje njihovog ponašanja pri termošoku.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije urađen je u laboratorijama fabrike "Šamot"- Aranđelovac, Dramin d.o.o.- Zemun i ITNMS- Beograd, u Laboratoriji za materijale NI Vinča, kao i na Tehnološko - metalurškom fakultetu u Beogradu, Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu i Rudarsko - geološkom fakultetu u Beogradu.

Mnogi dragi ljudi, kolege i prijatelji učestvovali su u mom radu i bili uz mene te su zaslužni što je ova disertacija uspešno završena.

Tokom izrade doktorske disertacije, najznačajniji učitelj bila mi je Prof.dr Tatjana Volkov Husović kojoj srdačno zahvaljujem na naučno - stručnoj pomoći, savetima i bezgraničnoj podršci u rešavanju mnogih problema sa kojima sam se susretala.

Takođe, zahvaljujem članovima komisije na detaljnom pregledu mog rada i sugestijama u cilju sveobuhvatne analize dobijenih rezultata.

Posebno želim da se zahvalim svojim prijateljima i kolegama mr Milici Vlahović, Goranu Vujisiću i Tatjani Karbunarević na pomoći u eksperimentalnom delu doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem prijateljima i kolegama iz Centra za hemijske tehnologije ITNMS, sa kojima radim, na strpljenju i toleranciji koju su mi pružili tokom rada, mr Milici Vlahović i dipl. inž. Tamari Boljanac. Posebno bih naglasila da mi je veliki oslonac predstavljao šef Centra i član komisije prilikom formiranja teme doktorske teze, dr Velislav Vidojković, koji nažalost više nije sa nama.

Izuzetnu zahvalnost dugujem kolegama iz fabrike "Šamot"- Aranđelovac, rukovodiocu sektora za kvalitet i razvoj Violeti Stojadinović, dipl. inž., šefu fizičko - termičkog odseka Sanji Tolić, dipl. inž. i pomoćniku rukovodioca za kvalitet i razvoj Draganu Mitiću, inž. koji su mi u teškim vremenima za "Šamot" pružili dragocenu pomoć.

Zahvaljujem se vlasniku firme Dramin, Dragoljubu Miljkoviću, dipl. inž. koji je omogućio korišćenje svoje laboratorije za pripremu i ispitivanje uzoraka.

Zahvaljujem se kolegama Prof.dr Vladimiru Srdiću, dr Branku Matoviću, dr Marini Dojčinović, dr Mihailu Tošiću, dr Aleksandru Devečerskom, mr Jeleni Majstorović i mr Mariji Dimitrijević koji su mi pomogli u izradi, pripremi i karakterizaciji uzoraka.

Nešto manju zahvalnost dugujem onima koji su uvek bili spremni da odmognu čime su mi nesvesno pružali podstrek.

Na kraju, zahvaljujem se roditeljima, sestri i njenoj porodici, kao i prijateljima, koji su mi pomagali i podržavali me, svako na svoj način, čime su u velikoj meri zaslužni za završetak ove disertacije.

ISPITIVANJE UTICAJA TEMPERATURE SINTEROVANJA NA TERMOSTABILNOST NISKOCEMENTNIH VISOKOALUMINATNIH VATROSTALNIH BETONA

IZVOD

Disertacija je imala cilj da prati ponašanje niskocementnog betona na bazi glinice pri termošoku i kavitaciji. Prvi deo eksperimenata obuhvatio je sintezu betona jednog sastava uz jednake uslove nege svih pripremljenih uzoraka. Nakon toga, uzorci su sinterovani na tri različite temperature, 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C u trajanju od tri sata, da bi se pratio uticaj temperature sinterovanja na svojstva betona i nastalu strukturu. Posebna pažnja bila je usmerena na analizu uticaja temperature sinterovanja betona na ponašanje pri ispitivanju termostabilnosti i otpornosti na kavitaciju.

Otpornost vatrostralnog betona na nagle promene temperature određena je primenom standardizovane metode kaljenjem uzoraka u vodi. Pri ispitivanju termostabilnosti vatrostralnih materijala praćene su promene uobičajenih parametara, kao što su mehanička i fizička svojstva. Analiza ovih svojstava podrazumevala je primenu destruktivnih metoda. Pored toga, primenjene su i nedestruktivne metode dok su rezultati ovih ispitivanja korišćeni za praćenje ponašanja betona pri termošoku i analizi uticaja temperature sinterovanja na ponašanje uzoraka pri termošoku. Jedna od korišćenih nedestruktivnih metoda bila je analiza slike kojom je praćen stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka sa brojem ciklusa termošoka. Takođe je primenjena metoda ultrazvučnih merenja koja je omogućila praćenje prostiranja brzine ultrazvuka i promena elastičnih osobina sa brojem ciklusa termošoka. Promene pritisne i savojne čvrstoće praćene su klasičnom destruktivnom metodom prema standardizovanoj proceduri. Pored toga, na osnovu promena brzine prostiranja ultrazvuka, stepena oštećenja unutrašnjosti i površine, urađeni su modeli kojima bi bilo moguće predvideti promene pritisne čvrstoće sa brojem ciklusa termošoka. Na osnovu rezultata izračunatih i stvarnih vrednosti promena čvrstoće urađena je validacija dobijenih modela. Takođe je definisan kritičan broj ciklusa termošoka do pucanja sve tri serije uzoraka. Razvijeni su i parametri otpornosti na lom i

oštećenja (R parametri) bazirani na termomehaničkim svojstvima vatrostalnog betona kojima je moguće predvideti i definisati ponašanje betona u uslovima naglih promena temperature.

Ispitivanje otpornosti na kavitaciju uzoraka niskocementnih betona sinterovanih na različitim temperaturama izvedeno je primenom modifikovane ultrazvučne metode. Gubitak mase i analiza površine uzoraka praćeni su pre i tokom ispitivanja. Merenja su praćena periodično tokom tri sata izlaganja uzoraka uslovima koji izazivaju eroziju usled kavitacije.

Sve tri serije uzoraka niskocementnog betona su se pokazale kao odlični kandidati za primenu u uslovima gde se zahteva velika otpornost materijala na termošok zbog toga što su bili stabilni i izdržali više od 40 ciklusa termošoka bez pucanja, pri čemu je stepen degradacije u svim slučajevima bio ispod 50 %. Ipak, najveću stabilnost pri termošoku pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C, izdržali su više od 110 ciklusa termošoka bez pucanja.

Najbolju otpornost na kavitaciju i najmanji stepen površinske erozije takođe su pokazali uzorci sinterovani na 1300 °C, što je posledica dobrih mehaničkih svojstava, male veličine zrna i faznog sastava ove serije uzoraka.

Dobijeni rezultati su pokazali da uzorci niskocementnog betona sinterovanog na sve tri ispitivane temperature mogu imati primenu u uslovima koje zahtevaju dobru termostabilnost. Takođe, moguća je primena uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C u uslovima gde je otpornost na kavitaciju neophodna.

Ključne reči: niskocementi beton, termostabilnost, temperatura sinterovanja, kavitaciona erozija

INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE ON THERMAL STABILITY OF LOW CEMENT HIGH ALUMINA CASTABLE

ABSTRACT

The aim of this thesis was to monitor behavior of alumina based low cement castable during the thermal shock and the cavitation. The first part of experiments included synthesis of one castable composition with the same cure conditions for all prepared samples. Then, the samples were sintered at three different temperatures (1100 °C, 1300 °C, and 1600 °C) with dwell time of 3 hours. The goal was to study influence of sintering temperature on castable properties and structure. Particular attention was focused on the influence of sintering temperature on the castable behavior during the investigation of thermal stability testing and cavitation resistance.

Resistance of refractory castable to sudden temperature changes was determined by using standardized method of tempering samples to the water. Changes of common parameters such as mechanical and physical properties were monitored during the examination of castable thermal stability. The analysis of these properties included application of destructive methods. Besides, non-destructive methods were used, too. The results of these tests served for monitoring the castable behavior during the thermal shock and analyzing the influence of sintering temperature. One of applied non-destructive methods was the image analysis used for determining the damage level on the surface and inside the bulk of the sample depending on the number of thermal shock cycles. Also, the method of ultrasound measurements that allowed the monitoring of the ultrasound speed propagation and elastic properties change during the thermal shock was applied. Changes in compressive and flexural strength were measured by classic destructive method according to the standardized procedure. In addition, models for predicting compressive strength degradation during the thermal shock were made based on the changes in ultrasound velocity and the damage level at the surface and inside the bulk of the samples. Agreement between calculated and experimental strength values proved

the validity of the proposed model. Critical numbers of thermal shock cycles until the sample crack for all series of samples were determined. Damage and crack resistance parameters (R parameters) were developed based on the thermomechanical properties of refractory castables. Also, these parameters can be used to predict and define castable behavior in conditions of sudden temperature changes.

Cavitation resistance test of low cement castable sintered at three different temperatures was performed by using a modified ultrasonic method. Mass loss and surface damage were monitored before and during the experiment. Measurements were realized periodically during the three hours of exposing samples to the conditions that cause erosion during the cavitation testing.

The results of performed experiments proved that all three series of low cement castables were very resistant to thermal shock since they withstood more than 40 thermal shock cycles without cracking and with the level of degradation below 50 %. However, the samples sintered at 1300 °C exhibited the best stability during the thermal shock since they endure more than 110 cycles without cracking.

Samples sintered at 1300 °C shown the best resistance to cavitation and the lowest degree of surface erosion as well, which is the consequence of their good mechanical properties, small grain size and phase composition. It can be concluded that all three series of low cement castables represent excellent material for use in conditions that require good thermal stability. Also, it is possible to use the castable sintered at 1300 °C and 1600 °C in conditions where resistance to cavitation is necessary.

Keywords: Low cement castable, thermal stability, sintering temperature, cavitation erosion

SADRŽAJ

1. Uvod	1
Teorijski deo	
2. Vatrostalni materijali	3
2.1 Monolitni vatrostalni materijali	8
Literatura	11
3. Vatrostalni betoni	12
3.1 Sirovine za pripremu vatrostalnih betona	15
3.1.1 Vezivna sredstva	15
3.1.1.1 Hemijska i organo - mineralna vezivna sredstva	16
3.1.1.2 Hidraulična vezivna sredstva	19
3.1.2 Agregati	28
3.1.3 Punila	32
3.1.4 Aditivi	35
3.2 Konvencionalni vatrostalni betoni	38
3.3 Niskocementni i ultra niskocementni vatrostalni betoni	40
3.4 Bezcementni vatrostalni betoni	44
3.5 Definisane sastava i tehnologija pripreme niskocementnih vatrostalnih betona	45
3.6 Homogenizacija suvih komponenata	49
3.7 Priprema sveže betonske mase	49
3.8 Izlivanje, nega, sušenje i sinterovanje vatrostalnih betona	50
3.9 Sinterovanje vatrostalnih betona	55
3.9.1 Teorija i definicije procesa sinterovanja	55
3.9.2 Stadijumi sinterovanja	56
3.9.3 Mehanizmi sinterovanja	57
3.9.4 Promena dimenzija pora i zrna u toku sinterovanja	58
3.9.5 Sinterovanje niskocementnih i ultra niskocementnih betona	59
3.10 Primena niskocementnog i ultra niskocementnog betona	62
Literatura	65

4.	Termostabilnost vatrostalnih materijala	70
4.1	Istorijski razvoj metoda ispitivanja termostabilnosti vatrostalnih materijala	71
4.2	Pre Nakajama period	72
4.2.1	Panel test (ASTM C38)	72
4.2.2	Cilindar test - kaljenjem u vodi (PRE/R5 deo 1)	72
4.2.3	Prizma test – kaljenjem na vazduhu (PRE/R5 deo 2)	73
4.2.4	Test sa uzorcima oblika malih prizmi (BS 1902 deo 1A)	73
4.2.5	Monolitni materijali (BS 1902 deo 1C)	73
4.2.6	Ispitivanje termostabilnosti opeke ili cilindra (SRPS B.D8. 306 i SRPS B.D8. 319)	74
4.2.7	Vrpca test	74
4.2.8	Merenje oštećenja usled termošoka	75
4.3	Nakajama period	75
4.3.1	Parametri otpornosti na lom i oštećenja	76
4.4	Post Nakajama period	76
4.5	Parametri otpornosti na termošok	79
4.6	Definisanje termostabilnosti preko vrednosti temperaturske razlike	81
	Literatura	83
5.	Kavitacija	88
	Literatura	90

Ekperimentalni deo

6.	Ekperimentalne metode ispitivanja	92
6.1	Klasične metode ispitivanja polaznih komponenata i vatrostalnog betona (destruktivne)	92
6.1.1	Hemijska analiza	92
6.1.2	Analiza granulometrijskog sastava	93
6.1.3	Prividna poroznost, upijanje vode i zapreminska masa	94
6.1.4	Mehanička svojstva	95
6.1.5	Mineraloška analiza (XRD)	98
6.1.6	Specifična površina (BET)	98
6.1.7	Vatrostalnost	99
6.1.8	Vatrostalnost pod pritiskom	99
6.1.9	Termostabilnost	100
6.1.10	Kavitacija	100

6.2	Nedestruktivne metode	103
6.2.1	Modul elastičnosti	104
6.2.2	Morfologija - mikro i makro struktura	107
6.2.3	Analiza slike	107
6.2.4	Modeli za proračun promene čvrstoće	112
	Literatura	113
7.	Materijal	116
7.1	Ispitivanje polaznih komponenata	116
7.1.1	Pločasta glinica	116
7.1.2	Reaktivna glinica	118
7.1.3	Kalcijum - aluminatni cement	120
7.1.4	Disperzne glinice	122
7.2	Sinteza niskocementnog betona	122

Rezultati i diskusija

8.	Svojstva niskocementnog betona	126
8.1	Promena mase uzoraka tokom nege, sušenja i sinterovanja	126
8.2	Hemijski sastav	127
8.3	Pritisna i savojna čvrstoća	127
8.4	Fizička svojstva	129
8.5	XRD-analiza	131
8.6	Mikrostruktura (SEM)	138
8.7	Vatrostalna svojstva	139
8.8	Dinamički modul elastičnosti	141
	Literatura	143
9.	Ispitivanje termostabilnosti niskocementnog vatrostalnog betona: uticaj temperature sinterovanja	146
9.1	Stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja	148
9.1.1	Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na 1100 °C tokom termošoka	149
9.1.2	Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na 1300 °C tokom termošoka	152

9.1.3	Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na 1600 °C tokom termošoka	155
9.1.4	Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterovanja na stepen oštećenja niskocementnog betona tokom termošoka:	158
Literatura	164
9.2	Promena brzine prostiranja ultrazvuka i modula elastičnosti niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja	167
9.2.1	Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterovanja niskocementnog betona na brzinu prostiranja ultrazvuka i promene modula elastičnosti tokom termošoka	172
Literatura	178
9.3	Promena pritisne čvrstoće niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja	180
9.3.1	Modeli promene pritisne čvrstoće	181
9.3.2	Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterovanja niskocementnog betona na promene pritisne čvrstoće tokom termošoka	188
Literatura	191
9.4	Parametri otpornosti na lom i oštećenje	192
Literatura	196
10.	Kavitacija	197
Literatura	205
11.	Diskusija rezultata	207
11.1	Uticaj temperature sinterovanja na termostabilnost niskocementnog betona	207
11.2	Uticaj temperature sinterovanja na kavitacionu otpornost niskocementnog betona	213
Zaključak	215

1. Uvod

Vatrostalni materijali su keramički konstrukcioni materijali koji zahvaljujući svojim osobinama imaju široku primenu u mnogim oblastima tehnologije i metalurgije, hemijskoj i cementnoj industriji, kao i brojnim drugim industrijskim granama. Najčešće se vatrostalni materijali upotrebljavaju u uslovima visokih temperatura i naglih promena temperatura u raznim temperaturskim intervalima. Danas se sve više iz upotrebe potiskuju klasični oblikovani vatrostalni proizvodi i zamenjuju neoblikovanim vatrostalnim materijalima, posebno vatrostalnim betonima i malterima.

U ovom radu prikazana je sinteza i karakterizacija niskocementnog vatrostalnog betona na bazi glinice. Cilj teze bio je uticaj temperature sinterovanja na ponašanje betona prilikom ispitivanja termostabilnosti (termošok) i otpornosti na kavitaciju. Beton je sinterovan na tri različite temperature: 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C.

Kao eksperimentalna metoda ispitivanja termostabilnosti korišćena je destruktivna metoda naglog kaljenja u vodi. Pored toga, ispitivan je uticaj različitih temperatura sinterovanja na otpornost vatrostalnog betona na kavitaciju. Metoda koja se u praksi primenjuje za ispitivanje metalnih materijala na korozionu otpornost korišćena je i u našem istraživanju.

Standardnim laboratorijskim procedurama za ispitivanje termostabilnosti i kavitacije dodata je analiza slike, kao nedestruktivna metoda, kojom su praćene promene na površini betona (pojava prskotina i njihovo širenje tokom termošoka, kao i površinska erozije materijala tokom kavitacije). Pored stepena razaranja površine, kavitaciona erozija praćena je gubitkom mase. Tokom termošoka očekivale su se promene u unutrašnjosti materijala koje su takođe praćene analizom slike ali i ultrazvučnim merenjima. Naime, analizom slike praćene su promene stepena degradacije površine i unutrašnjosti uzoraka, dok su ultrazvučnim merenjima praćene promene brzine prostriranja ultrazvuka i degradacija materijala unutar uzoraka. Na osnovu ovih merenja bila je moguća analiza i poređenje ponašanja površine i unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka niskocementnih betona sinterovanih na tri različite temperature. Izmerene vrednosti korišćene su za modelovanje i izračunavanje promene pritisne čvrstoće tokom termošoka. Validacija dobijenih modela urađena je na osnovu stvarnih merenja pritisne i savojne čvrstoće, destruktivnom standardizovanom metodom. Na osnovu dobijenih rezultata razvijeni su parametri

otpornosti na lom i oštećenja (R parametri), bazirani na termomehaničkim svojstvima vatrostalnog betona. Na osnovu R parametara bilo je moguće predvideti i definisati ponašanje betona u uslovima naglih promena temperature.

Metode ispitivanja korišćene u okviru ove teze predstavljaju dopune standardnim metodama ispitivanja. Izuzetno je važno što sve primenjene metode spadaju u nedestruktivne načine ispitivanja, tako da se ispitivani uzorci mogu koristiti za standardna ispitivanja dok dodatnih troškova ispitivanja neće biti. U osnovi, teza se bavila pitanjem da li niskocementni beton na bazi glinice može biti primenjen u uslovima naglih promena temperature i kavitacione erozije. Pored toga, ispitan je uticaj temperature sinterovanja na ponašanje betona u ovim uslovima, što je povezano sa fizičko - hemijskim i mehaničkim svojstvima i mikrostrukturom betona. Takođe, na osnovu planirane analize bilo je moguće predvideti vek trajanja ispitivanog materijala, dok je analiza dobijenih rezultata ispitivanja doprinela boljem razumevanju ponašanja i karakterizaciji vatrostalnih materijala.

2. Vatrostalni materijali

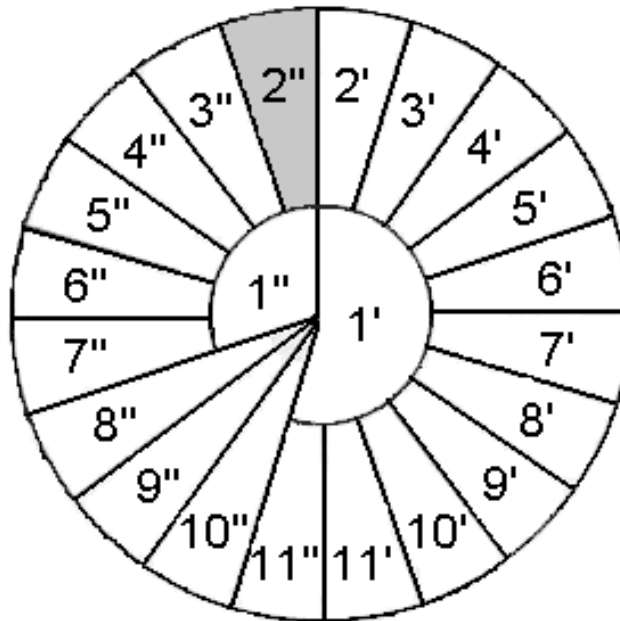
Vatrostalni materijali su neorganski nemetalni konstrukcioni materijali čija je temperatura omekšavanja iznad 1580 °C. Najveći deo proizvedenih vatrostalnih materijala koristi se u industrijama gvožđa i čelika, obojenih metala, cementa, stakla, keramike i hemijskoj industriji za oblaganje peći i njihovih delova, dimovoda, kotlova, rekuperatora, gorionika, odnosno za konstrukcije izložene hemijskom, termičkom i mehaničkom dejstvu. Danas se u razvijenim zemljama 65 – 70 % proizvedenog vatrostalnog materijala upotrebljava u industriji gvožđa i čelika, 15 – 20 % u termoelektranama, koksarama i gasnim postrojenjima, a ostatak u obojenoj metalurgiji, industriji stakla i cementa. U poslednje vreme, vatrostalni materijali nalaze sve veću primenu kod izrade delova za računarsku tehniku, aerotehniku, rakete, za lopatice turbina, u nuklearnom inženjerstvu i dr. [1-4].

S obzirom da su vatrostalni materijali izloženi agresivnom hemijskom, mehaničkom i termičkom dejstvu, zahtevi koje treba da zadovolje su sledeći [1-4]:

- ◆ Da budu dovoljno termički postojani, da ne menjaju zapreminu i zadrže oblik na radnim temperaturama sredine;
- ◆ Da se suprotstave dejstvu stalnog mehaničkog naprežanja (uglavnom sili pritiska), na radnoj temperaturi u toku dužeg vremena;
- ◆ Da imaju dobru termostabilnost, da mogu da izdrže nagle i reverzibilne promene temperature;
- ◆ Da budu otporni na hemijsku agresiju i mehaničko delovanje čvrstih, tečnih i gasovitih supstanci (čvrstog i istopljenog metala, stakla, šljake, vrućih gasova), odnosno otporni na koroziju i eroziju.

Vatrostalni materijali se mogu klasifikovati na više načina. Najznačajnije su podele prema obliku finalnog proizvoda i načinu oblikovanja, temperaturi topljenja, hemijskom sastavu [1-4].

Podela vatrostalnih materijala prema obliku finalnog proizvoda, načinu pripreme i izrade prikazana je na slici 1 [1,2].



Slika 1. Podela vatrostralnih materijala prema obliku finalnog proizvoda i načinu izrade [1,2]

Legenda: 1'-oblikovani; 1''-neoblikovani; 2'-silikatni; 3'-alumosilikatni; 4'-cirkonski; 5'-karbidni; 6'-korundni; 7'-spinelni; 8'-hromitni; 9'-ugljenični; 10'-magnezitni; 11'-magnezithromitni; 11''-dolomitni; 2''-vatrostalni betoni; 3''-plastične mase; 4''-nabojne mase; 5''-peskometne mase; 6''-mase za torketiranje, 7''-mase za nanošenje pod pritiskom i premazi; 8''-termostabilna neorganska vlakna; 9''-visoko vatrostalni materijali; 10''-vatrostalni malteri

Prema ovoj podeli vatrostalni materijali mogu biti oblikovani proizvodi koji imaju stalan oblik (vatrostalne i termo-izolacione opeke) i neoblikovani ili monolitni vatrostalni materijali koji dobijaju konačan oblik tek nakon ugradnje (vatrostalni betoni, plastične mase, nabojne i torket mase i sl.). Termostabilna neorganska vlakna, visoko vatrostalni materijali, mase za popunjavanje fuga u ozidu i vatrostalni malteri, zbog posebne i različite prirode ne mogu da se svrstaju u oblikovane ili neoblikovane, već predstavljaju posebne grupe vatrostralnih materijala [1,2].

Prema temperaturi topljenja, vatrostalni materijali se dele na: vatrostalne (1580 - 1770 °C), povišene vatrostalnosti (1770 - 2000 °C) i visoko-vatrostalne (> 2000 °C).

Prema hemijskom sastavu vatrostalni materijali se dele na: oksidne, neoksidne i kompozitne materijale, što je prikazano u tabeli 1 [1-3]. Oksidni vatrostalni materijali predstavljaju smeše različitih oksida koji na visokim temperaturama mogu da reaguju međusobno ili sa šljakom gradeći eutektikume i lako topiva jedinjenja. Prema karakteru ovih oksida, oksidne vatrostalne materijale možemo podeliti na kisele, neutralne i bazne.

Tabela 1. Klasifikacija vatrostralnih materijala prema hemijskom sastavu [1-3]

	Vrsta proizvoda i hemijski sastav			Osnovne karakteristike
Oksidni vatrostralni materijali	SiO ₂	Silikatni: -kvarcno staklo -silika opeka sa vezivnim sredstvom CaO (tridimitkristobalitna) -silika opeka sa različitim vezivnim sredstvima i dodacima (tridimitkristobalitna)	> 99 % SiO ₂	-mali koeficijent termičkog širenja; -velika otpornost na termošok; -mala toplotna provodljivost; -mala specifična težina; -mala specifična toplota;
			> 93 % SiO ₂	-velika čvrstoća na visokim temperaturama; -zaostalo širenje; -mala specifična težina; -veliki koeficijent širenja na niskim temperaturama; -mali koeficijent širenja na visokim temperaturama;
	ZrO ₂	ZrO ₂ -SiO ₂ Cirkon-silikatni		-velika otpornost na termošok; -velika otpornost na dejstvo šljake; -velika specifična težina;
			ZrO ₂ -CaO Cirkonijumski	-visoka tačka topljenja; -mala kvašljivost istopljenim metalom; -mala toplotna provodljivost; -velika otpornost na koroziju; -velika specifična težina;
			Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂ Aluminatno-cirkonsko-silikatni	-velika šljako-otpornost; -velika koroziona otpornost na istopljeno staklo;
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Alumosilikatni, polukiseli i kiseli: -polukisela opeka -niskomulitna -šamotna-srednjemulitna -mulitnosilikatna -mulitna -mulitnokorundna	> 28 % Al ₂ O ₃ 65 – 85 % SiO ₂ 28 – 45 % Al ₂ O ₃ 45 – 62 % Al ₂ O ₃ 62 – 72 % Al ₂ O ₃ 72 – 90 % Al ₂ O ₃	-mali koeficijent termičkog širenja; -mala toplotna provodljivost; -mala specifična težina; -mala specifična toplota; -mala čvrstoća na visokim temperaturama; -mala penetracija šljake;
	Al ₂ O ₃	Aluminatni: - mulitnokorundna - korundna	72 – 90 % Al ₂ O ₃ > 90 % Al ₂ O ₃	-visoka vatrostalnost; -visoka mehanička čvrstoća; -velika šljako-otpornost; -velika specifična težina; -relativno velika toplotna provodljivost;
	Cr ₂ O ₃	Hromitni		-visoka vatrostalnost; -mala čvrstoća na visokim temperaturama; -mala otpornost na termošok;
	CaO	Kalcitni		-velika šljako-otpornost; -mala otpornost na hidrataciju;
	MgO	Magnezitni: -magnezitna opeka -magnezitna opeka sa različitim vezivnim sredstvima	> 90 % MgO	-visoka vatrostalnost; -mala čvrstoća na visokim temperaturama;
> 80 % MgO			-velika otpornost na bazne šljake; -mala otpornost na termošok; -mala otpornost na veliku vlagu;	

Tabela 1. Nastavak

	Vrsta proizvoda i hemijski sastav			Osnovne karakteristike
	MgO-CaO	Magnezitno-dolomitni: - magnezit-dolomitni - dolomitni - dolomitno-stabilizirani - kalcijum-oksadni	> 50–85 % MgO, 10 – 45 % CaO > 35–50 % MgO, 45 – 85 % CaO 35–75 % MgO, 15–40 % CaO, CaO:SiO ₂ >2, > 85 % CaO	-visoka vatrostalnost; -visoka vatrostalnost pod opterećenjem; -velika otpornost na bazne šljake; -mala otpornost na veliku vlagu; -veliki koeficijent termičkog širenja;
	MgO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Magnezit-spinelni: - magnezit-hromitni - hrom-magnezitni - hromitni - periklas-spinelni - spinelni - hrom-oksadni	> 60 % MgO, 5-20 % Cr ₂ O ₃ ; 40-60 % MgO, 15-35 % Cr ₂ O ₃ ; < 40 % MgO, > 30 % Cr ₂ O ₃ ; 50-85 % MgO, < 25 % Al ₂ O ₃ , 5-20 % Cr ₂ O ₃ ; 25-40 % MgO, 55-70 % Cr ₂ O ₃ ; > 90 % Cr ₂ O ₃	-velika vatrostalnost; -velika vatrostalnost pod opterećenjem; -velika otpornost na bazne šljake; -relativno dobra otpornost na termošok; -velika čvrstoća na visokim temperaturama;
	MgO-SiO ₂	Magnezitno-silikatni: - periklas-forsteritni - forsteritni - forsterit-hromitni	65–80 % MgO, < 10 % SiO ₂ 50–65 % MgO, 25–35 % SiO ₂ 45–60 % MgO, 20–30 % SiO ₂ , 5-15 % Cr ₂ O ₃	
Neoksidni vatrostalni materijali	C	Ugljenični: -visokougljenični -srednje-ugljenični -ugljenični	> 98 % C > 85 % C 8–82 % C	-visoka vatrostalnost; -dobra šljako otpornost; -slaba otpornost na oksidaciju;
	SiC	Silicijum-karbidni: - silicijum-karbidni (rekristalizovani) - silicijum-karbidni sa različitim vezivima - silicijum-karbidni	> 90 % SiC > 70 % SiC 20–70 % SiC	-visoka vatrostalnost; -velika čvrstoća na visokim temperaturama; -dobra toplotna provodljivost; -velika otpornost na termošok; -mala otpornost na oksidaciju na visokim temperaturama; -dobra šljako-otpornost;
	SiC-C	Silicijumkarbidno-grafitni		-visoka vatrostalnost; -velika čvrstoća na visokim temperaturama; -dobra toplotna provodljivost; -velika otpornost na termošok;
	SiC-Si ₃ N ₄	Silicijumkarbidno-nitridni		-velika čvrstoća; -velika otpornost na termošok; -relativno dobra otpornost na oksidaciju;

Tabela 1. Nastavak

	Vrsta proizvoda i hemijski sastav		Osnovne karakteristike
Kompozitni vatrostralni materijali	Al ₂ O ₃ -C	Aluminatno-ugljenični	-visoka vatrostalnost; -velika otpornost na termošok; -dobra koroziona postojanost;
	MgO-C	Magnezitno-ugljenični	-dobra šljako-otpornost; -velika otpornost na termošok;
	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -C-SiC	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiC	-dobra koroziona postojanost na niže okside gvožđa;
		SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -C-SiC	-velika čvrstoća na visokim temperaturama; -velika otpornost na termošok;

Ukoliko je osnovna komponenta oksidnog vatrostralnog materijala oksid tipa RO₂ (SiO₂, ZrO₂), vatrostralni materijal se smatra kiselim i može biti silikatni, alumosilikatni ili cirkonski.

U slučaju kada je glavna komponenta RO oksid (MgO, CaO), oksidni vatrostralni materijal spada u grupu baznih vatrostralnih materijala i može biti magnezitni, dolomitni, magnezitno-spinelni, magnezitno-silikatni ili oksidni.

Kada se oksidni vatrostralni materijal sastoji iz komponenata tipa R₂O₃ (Al₂O₃, Cr₂O₃) svrstava se u grupu neutralnih vatrostralnih materijala [1-4]. Većina vatrostralnih materijala u sastavu ima nekoliko različitih oksidnih komponenata, dok se samo neki sastoje od jedne hemijske komponente tj. jednog oksida.

Pored pomenutih osnovnih grupa oksidnih vatrostralnih materijala prikazanih u tabeli 1, postoje oksidni vatrostralni materijali sastavljeni iz oksida: BeO, TiO₂, UO₂, V₂O₃, HfO₂, ThO₂..., kod kojih je maksimalan sadržaj osnovnog oksida i čvrstih rastvora na osnovu tih oksida minimalno 98 %.

Što se tiče vatrostralnih materijala dobijenih iz neoksidnih sirovina, postoje vatrostralni proizvodi na bazi borida, karbida (osim SiC), nitrida i silicida, kod kojih je sadržaj sirovina bez kiseonika maksimalno visok. Pored pomenutih, veliku primenu imaju vatrostralni materijali na bazi elementarnog ugljenika (grafita) koji zajedno sa boridima, karbidima, nitridima i silicidima čine grupu neoksidnih vatrostralnih materijala.

Što se tiče kompozitnih vatrostralnih materijala, oni predstavljaju kompozitni materijal sastavljen kombinacijom oksidnih i neoksidnih komponenata.

2.1 Monolitni vatrostalni materijali

Neoblikovani ili monolitni vatrostalni materijali predstavljaju jednu ili više vatrostalnih komponenata, sa ili bez veziva, koji se pripremaju za upotrebu direktno u postojećem stanju ili nakon dodavanja odgovarajućih tečnosti. Vatrostalnost komponenata ovih mešavina mora da bude iznad 1500 °C. Monolitni vatrostalni materijali se razlikuju od vatrostalnih opeka po tome što se ne oblikuju i ne peku pre upotrebe, dok su im fizička i hemijska svojstva slična, često i mnogo bolja. Glavna prednost monolitnih vatrostalnih materijala ogleda se u ekonomskom efektu, s obzirom da se postiže značajna ušteda energije i radne snage za pretpečenje i oblikovanje [5-7].

Razvoj industrije gvožđa i čelika podrazumevao je velike promene i iskorake u vatrostalnoj industriji. Poslednjih nekoliko godina sve više se iz upotrebe potiskuju klasični oblikovani vatrostalni proizvodi koje zamenjuju neoblikovani vatrostalni materijali posebno vatrostalni betoni kao što su niskocementni, ultra niskocementni i bezcementni. Udeo monolitnih vatrostalnih materijala u ukupnoj proizvodnji vatrostalnih materijala je u stalnom porastu, tako da je poslednje decenije u SAD proizvodnja monolitnih vatrostalnih materijala porasla sa 31 % na 42 %, dok je u Japanu povećana sa 16 % na 36 % [5-8].

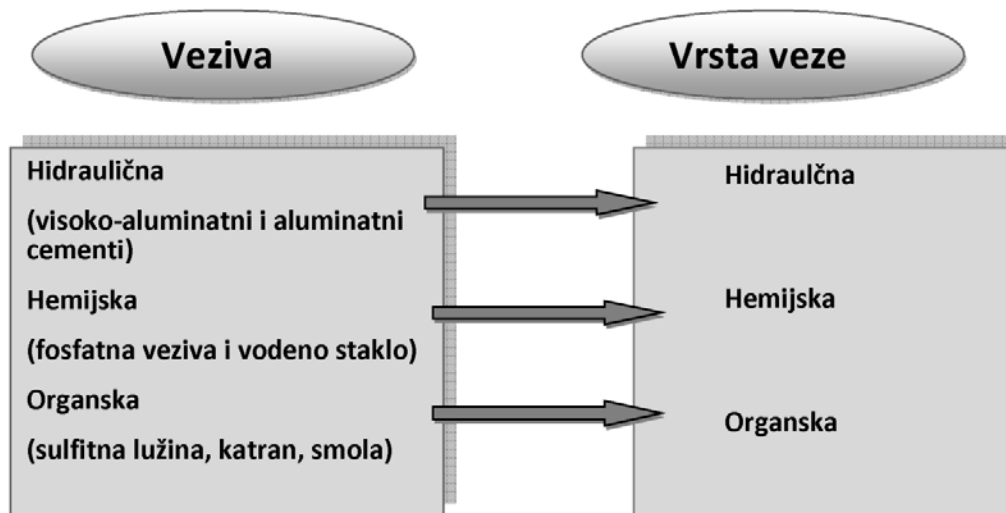
Neoblikovani vatrostalni materijali se klasifikuju prema [5-7]:

- 1) hemijsko - mineraloškoj prirodi najviše zastupljene komponente;
- 2) prirodi veze;
- 3) nameni.

Prema hemijsko - mineraloškoj prirodi najviše zastupljene komponente, podela odgovara klasifikaciji oblikovanih vatrostalnih proizvoda, tabela 1.

Prema vrsti veze koja se stvara, neoblikovani vatrostalni materijali se dele na materijale sa: keramičkom, hidrauličnom, hemijskom i organskom vezom. Keramička veza predstavlja tzv. "vruću" vezu koja se formira u radnom stanju nakon sinterovanja monolitnog ozida, koje počinje iznad 800 °C zavisno od hemijskog sastava materijala, dok su ostale tri tzv. "hladne" veze koje se formiraju pre izlaganja monolitnog materijala termičkom tretmanu. Na slici 2. prikazana je vrsta veziva i priroda veze koja se stvara u vatrostalnom materijalu gde je vezivo primenjeno [6].

Najbrojniji su monolitni vatrostalni materijali sa hidrauličnim vezivom, zatim slede materijali sa hemijskim vezivom (fosfatnim vezivom i vodenim staklom), i na kraju sa organskim vezivom [6].



Slika 2. Vrste veziva i tipovi "hladnih" veza u monolitnim vatrostalnim materijalima [6]

Vezivno sredstvo je disperzni sistem koji se sastoji iz disperzne faze – materijala krupnoće ~ 0,09 mm (najčešće cementa) i disperzne sredine (najčešće vode). Kod monolitnih vatrostalnih materijala su hidraulična veziva disperzni sistemi u kojima se kao disperzna faza upotrebljava visokoaluminatni, aluminatni, barijum - aluminatni, periklasni ili portland cement, a kao disperziona sredina koristi se voda. Hemijska veziva su polimerizaciona (polikondenzaciona) i prekristalizaciona veziva, kao što su ortofosforna kiselina i njene soli (najčešće mono - aluminijum fosfat), rastvor vodenog stakla, alkil - silicijum etri, organska jedinjenja, pepeo i gel nekih oksida, visoko koncentrovana suspenzija oksida, magnezijum, oksid - hloridna i oksid - sulfidna jedinjenja i dr. Organska veziva čine sistemi sastavljeni od organske smole, katranske smole, dekstrina, termoreaktivnih produkata; to su sistemi koji u osnovi strukture imaju aromatičnu i kondenzovanu aromatičnu strukturu sa heksa-metilen tetra-aminom, i dr. [1,4].

Pored navedenih, vatrostalne gline, bentonit i silicijum - organske materije predstavljaju koagulaciona veziva do temperature njihovog razlaganja, dok se iznad te temperature koriste kao polimerizaciona veziva [1].

Što se tiče namene, neoblikovani vatrostalni materijali se dele na tri velike grupe: vezivne materijale, premaze i smeše za monolitne konstrukcije i popravke.

Prednosti monolitnih vatrostalnih materijala u odnosu na vatrostalne opeke su sledeće [1-7,9,10]:

- ◆ S obzirom da ne zahtevaju oblikovanje i pečenje, proizvodnja i vreme isporuke su kraći, a korisnik ne mora da ima velike zalihe proizvoda u skladištu;
- ◆ Izbegava se sinterovanje proizvoda, tako da je ušteda energije značajna, dok skupi uređaji za kontrolu zagađenja izduvnim gasovima iz peći za sinterivanje nisu potrebni;
- ◆ Oziđivanje peći često podrazumeva velike, komplikovane oblike sa ciljem da se postignu željena svojstva i odgovori postavljenim zahtevima, što podrazumeva skupu obučenu radnu snagu i dugotrajno oziđivanje agregata. Sa druge strane, monolitni vatrostalni materijali pružaju jednostavna rešenja složenih i komplikovanih konstrukcija i oblika, lakši su za instalaciju i njihova ugradnja traje dosta kraće;
- ◆ Monolitni vatrostalni ozidi obično su tanji od odgovarajućih struktura opeka iste klase, zbog čega mogu da se koriste oko nosivih elemenata, dok sami ne moraju da imaju nosivost kao što je u slučajevima primene za gust lučni ozid od opeka;
- ◆ Postojaniji su na termošok. Naime, ozid sa opekama podrazumeva upotrebu maltera kao veziva za opeke, čime se na mestima spojeva u strukturi, odnosno konstrukciji stvaraju naprezanja i slabe tačke, čega kod monolitnih materijala nema i zbog čega su naprezanja manja;
- ◆ Obloga peći od oblikovanih vatrostalnih materijala (opeka) trpi veća termička širenja u poređenju sa monolitnim materijalima, što može prouzrokovati strukturne deformacije, ljuštenje i raspadanje materijala. Sa druge strane, monolitni vatrostalni materijali imaju fiksnu strukturu koja ima ulogu da ublaži naprezanja usled pomeranja i deformacija izazvanih temperaturnim promenama. Na ovaj način, monolitni vatrostalni materijali obezbeđuju veću trajnost ozida;
- ◆ Na tržištu se mogu naći u različitim oblicima, zavisno od tehnike primene i svojstava koje poseduju. Što se tiče specifične primene, monolitni vatrostalni materijali mogu biti sastavljeni od različitih sirovina i veličina zrna. Različite metode podrazumevaju različite procedure ugradnje i oblikovanja, tako da se mogu ugraditi izlivanjem, nanošenjem lopatom, nabijanjem ručno ili pomoću pneumatskog čekića, krpljenjem, torketiranjem, prskanjem i ubrizgavanjem;

- ◆ Brzo i jednostavno se mogu lokalno reparirati, bez narušavanja celokupne strukture, čime se štedi materijal, vreme i radna snaga;
- ◆ Idealni su za gas - nepropusne zidove, pa su posebno pogodni za ozid sudova pod pritiskom, koji pored toga što treba da budu otporni na visoke temperature, treba da izdržavaju i veliki pritisak;
- ◆ Imaju bolju otpornost na ošljakivanje. Razlog je velika gustina monolitnih vatrostalnih materijala i mala vrednost prečnika pora ($< 1 \mu\text{m}$), što u velikoj meri smanjuje prodiranje šljake.

Literatura

- [1] Tatjana Volkov-Husović, *Vatrostalni materijali: svojstva i primena*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [2] Tatjana Volkov-Husović, *Ispitivanja vatrostalnih materijala*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [3] Masahiro Hayase, *Refractories handbook: Introduction to Refractories*, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [4] Ljiljana Vulićević-Krstić, *Tehnologija vatrostalnog materijala*, Naučna knjiga, Beograd, 1979.
- [5] Subrata Banerjee, *Monolithic Refractories-A Comprehensive Handbook*, The American Ceramic Society and World Scientific Publishing, 1998.
- [6] D. van Garsel, *High alumina cements & chemical binders*, Almatix website, seminar: Refractory Technology-an Introduction and Update, Institute of Refractories Engineering, IRE, South Africa, 1996.
- [7] W.E. Lee, R. E. Moore, Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century, *Journal of American Ceramic Society*, 81 [6] 1385-1410 (1998).
- [8] S. Mukhopadhyay, T. Nath Sen, Sk. Mombassar Hassan, P. Pal, The properties of a low cement castable containing chemically prepared hydrous spinel, *Ceramics-Silikaty*, 49 (2) 97-103 (2005).
- [9] M.G. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Damage evaluation of two alumina refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2211-2218.
- [10] Z. Ningsheng, Advanced in modern refractory castables, Proceedings of the First International Conference on Refractories, 2004, 148-154.

3. Vatrostalni betoni

Portland cementni betoni koji se koriste u građevinarstvu imaju primenu u konstrukcijama gde temperatura sredine ne prelazi 400°C. Iznad ove temperature, preciznije već oko 500 °C, hidratizana faza (Ca(OH)₂) dehidratiše do CaO, koja stajanjem na atmosferskim uslovima može da rehidratiše. Ova pojava praćena je širenjem, pucanjem i gubljenjem čvrstoće betona, tako da u uslovima visokih temperatura portland cementni betoni nisu pogodni za ugradnju, već se u tim slučajevima koriste vatrostalni betoni [1,2].

Vatrostalni betoni spadaju u grupu monolitnih vatrostalnih materijala. Razvijeni su i prvi put primenjeni tokom Drugog svetskog rata u SAD, kao zamena za kompleksne oblike vatrostalnih opeka korišćene za ozide kotlova i u rafinerijama nafte. Nakon Drugog svetskog rata, sa proizvodnjom vatrostalnih betona započelo se i u Japanu, gde su zbog lake i jednostavne ugradnje našli široku primenu u industriji čelika. Poslednjih decenija aktuelan je trend zamene vatrostalnih opeka monolitnim betonima, posebno u industrijama gvožđa i čelika, što je razlog da je u razvijenim zemljama udeo proizvodnje vatrostalnih betona u ukupnoj proizvodnji vatrostalnih materijala oko 40 % [1-6].

Vatrostalni betoni predstavljaju termički neobrađen kompozitni materijali, čija je vatrostalnost 1850 °C i više. Na tržište se isporučuju kao suva mešavina, koja se na mestu primene meša sa vodom ili nekom drugom specifičnom tečnošću, očvršćava na normalnoj ili povišenoj temperaturi i poseduje ograničena svojstva skupljanja na temperaturi primene.

Vatrostalni betoni su tokom primene najčešće izloženi kombinaciji nekoliko mehanizama: termošoku, mehaničkim opterećenjima, abraziji i koroziji, dok na njihovo ponašanje u datim uslovima utiču faktori kao što su hemijski i fazni sastav, mikrostruktura, fizička i mehanička svojstva [7,8].

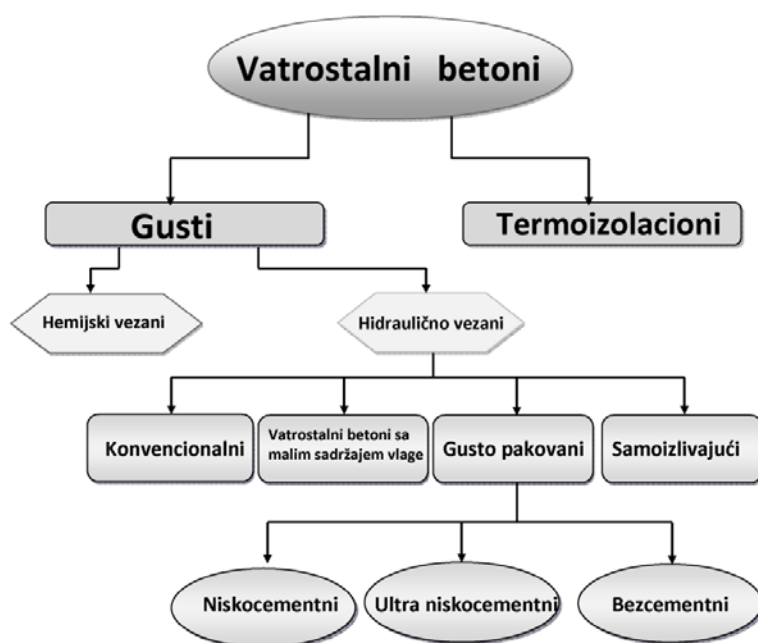
Prednosti vatrostalnih betona u poređenju sa oblikovanim vatrostalnim proizvodima i portland cementnim betonima su sledeće [1-4]:

- Betonski vatrostalni ozidi su monolitni, stoga ne postoji mogućnost razaranja po šavovima (fugama), kao što se može desiti kod ozida od vatrostalnih opeka;
- Vatrostalni betoni sa kalcijum - aluminatnim cementom razvijaju 70 – 80 % ukupne čvrstoće za samo 24 sata, za razliku od portland cementnih betona koji isti udeo čvrstoće postižu tek nakon 28 dana;

- Brza ugradnja i jednostavna reparatura, što kod opeka nije slučaj;
- Odlična zamena za kompleksne oblike vatrostralnih opeka;
- Jednostavna ugradnja na teško pristupačnim mestima;
- Oblikovani vatrostralni materijali se uglavnom termički obrađuju u oksidacionoj atmosferi, tako da njihov fazni sastav odlikuju oksidne komponente. Ukoliko se tokom eksploatacije oblikovani proizvod koristi u redukcionoj atmosferi, može doći do promene faznog sastava i zapremine minerala, kao i do razaranja strukture, što se kod vatrostralnog betona ne dešava;
- U procesu sinterovanja opeka neki minerali kristališu iz tečne faze, dok u toku eksploatacije dolazi do obrnutog procesa, formiranja tečne faze i rastvaranja minerala. Ako je zapremina tečne i čvrste faze različita, dolazi do slabljenja strukture i povećanja slobodne energije vatrostralnog proizvoda, tako da se dešava da fazni sastav termički obrađene opeke više ne odgovara uslovima eksploatacije. Kod vatrostralnih betona se to ne dešava, zbog toga što se njihova struktura i sastav u znatnoj meri oblikuju tek nakon ugradnje u toplotni agregat, dakle tokom eksploatacije;
- Termostabilnost vatrostralnih betona je znatno veća u odnosu na opeke, što se može objasniti različitim stepenom sinterovanja od vruće ka hladnoj strani. Naime, debljina zone pečenja iznosi 1 - 2 cm, iza koje se nalazi prelazni sloj, dok se na hladnoj strani nalazi sloj nepečenog materijala. Takva struktura može da utiče na smanjenje naprezanja pri termošoku, za razliku od ozida od sinterovanih vatrostralnih opeka.
- Vatrostralni betoni imaju malu toplotnu provodljivost u poređenju sa ozidom od klasičnih oblikovanih vatrostralnih materijala uniformne strukture. Naime, ovo svojstvo se može objasniti neuniformnom strukturom vatrostralnih betona (različita debljina ozida na različitim mestima u peći), kod koje je promena tj. pad temperature po debljini ozida nelinearna, formiraju se različiti temperaturni gradijenti i nastaju različita termička naprezanja.
- Otpornost vatrostralnih betona na dejstvo šljake je veća u poređenju sa opekama iste klase. Veliki otpor na ošljakivanje je posledica male poroznosti vatrostralnih betona, čime se smanjuje opsežno prodiranje šljake. Ovo je naročito izraženo kod betona sa malim sadržajem cementa, kod kojih je radijus pora $< 1 \mu\text{m}$.
- Malo skladište i brza raspoloživost sirovina.

Nedostaci u primeni vatrostalnih betona uglavnom se vezuju za konvencionalne vatrostalne betone kod kojih se javlja pad čvrstoće na "srednjim" temperaturama prelaza iz zone dehidracije u zonu sinterovanja, povećana poroznost i stoga smanjena otpornost na dejstvo šljake. Međutim, ovi nedostaci su prevaziđeni razvojem gustih niskocementnih i ultra niskocementnih vatrostalnih betona male poroznosti. Oblikovani vatrostalni materijali ne mogu se potpuno zameniti vatrostalnim betonima, već prednosti i nedostatke treba razumno koristiti zavisno od situacije i uslova primene [4].

Na slici 3. prikazana je klasifikacija vatrostalnih betona prema vrsti i sadržaju agregata i veziva, ali i prema načinu ugradnje koji određuje konačna primena vatrostalnog betona [9].



Slika 3. Klasifikacija vatrostalnih betona [9]

Prema vrsti agregata koji se među sobom razlikuju po poroznosti i temperaturi topljenja, vatrostalne betone možemo podeliti na guste i termo - izolacione. Što se tiče vrste veziva, guste vatrostalne betone delimo na one sa primenom [3,4]:

- ◆ Hidrauličnih veziva: portland cement, kalcijum - aluminatni cement tzv. fondci cement (40 % Al_2O_3), visoko - aluminatni cement (70 % i 80 % Al_2O_3), aluminatni cement (cement na bazi Al_2O_3 bez CaO, koji se koriste kod bezcementnih vatrostalnih betona tzv. alfabond), barijum - aluminatni i periklasni cement;
- ◆ Hemijskih, neorganskih i organo - mineralnih veziva: ortofosforna kiselina i njeni proizvodi, vodeno staklo, silicijum - organski spojevi i dr.

3.1 Sirovine za pripremu vatrostalnih betona

Vatrostalni betoni se mogu smatrati kompozitnim materijalima koji predstavljaju kompleksne mešavine vatrostalnih agregata, veziva, punila, aditiva i vode. Sve prisutne komponente mogu se svrstati u dve grupe, krupne čestice agregata i sitne frakcije svih komponenata tzv. matriksa, koja ima funkciju da povezuje čestice agregata i predstavlja vezivnu fazu. Naime, u sastavu matriksa nalaze se hidraulični cement, punila (reaktivna glinica, mikrosilika), sitna frakcija agregata (glinica, spinel i magnezijum - oksid) i aditivi. Na nižim temperaturama, u matriksu dolazi do stvaranja hidratiranih faza koje su zaslužne za vezivanje i očvršćavanje betona, dok zagrevanjem prvo dolazi do dehidracije, a zatim sinterovanja i formiranja keramičke veze [10,11].

Svojstva vatrostalnih betona na visokim temperaturama u velikoj meri zavise od razvoja mikrostrukture i reakcija između komponenata matriksa [10,11]. Takođe, hemijski sastav vatrostalnih betona se bazira na vezivanju matriksa i reakcijama koje se odvijaju unutar njega, dok reologiju i neophodna visokotemperaturna svojstva određuje raspodela veličine čestica uz optimalno definisan granulometrijski sastav. Konačna svojstva vatrostalnog betona u najvećoj meri zavise od udela cementa i agregata u mešavini i sadržaja reaktivnih komponenata (punila), fino usitnjene glinice i mikrosilike [4,12].

Primena vatrostalnih betona je raznovrsna, pri čemu otpornost na visokim temperaturama nije jedini faktor koji treba da bude zadovoljen, već treba voditi računa o toplotnoj provodljivosti, otpornosti na abraziju, penetraciji istopljenog metala i šljake, širenju/skupljanju itd.[1-4,13].

3.1.1 Vezivna sredstva

Prema vrsti upotrebljenog vezivnog sredstva, stoga i tipu veze koju gradi pre termičkog tretiranja, vatrostalne betone možemo podeliti na one sa hidrauličnim, hemijskim i organo - mineralnim vezivom, o čemu je bilo reči u poglavlju 2.

Izbor vrste veziva određuje se na osnovu dva parametra: (1) postojanosti zapremine neoblikovanog materijala (betona) i (2) zahtevane čvrstoće za sva temperaturna područja, od sobne do radne temperature [4].

Postojanost zapremine u slučaju vatrostralnih betona jedan je od osnovnih zahteva koji obavezno mora biti ispunjen. U suprotnom može doći do skupljanja i narušavanja strukture betona i značajnih oštećenja vatrostralnog ozida. Prema standardu, skupljanje vatrostralnog betona u toku 5 časova zagrevanja, za guste vatrostralne betone maksimalno sme da iznosi 1 %, dok za termoizolacione 2 %. U toku eksploatacije, promena zapremine vatrostralnog betona ne sme da iznosi više od 3 % [4].

Količina veziva u sastavu vatrostralnih betona određena je u zavisnosti od uslova eksploatacije, tako da sadržaj tečne faze ne bude > 15 %. Veća količina veziva obezbeđuje veću čvrstoću betona na sobnoj temperaturi, ali se zbog toga na visokim temperaturama stvara veća količina tečne niskotopive faze, stoga i manja čvrstoća [4].

3.1.1.1 Hemijska i organo - mineralna vezivna sredstva

U grupu ovih vezivnih sredstava spadaju: fosfatna, sulfatno–hloridna, organska i silikatna veziva, keramobetoni i dr.

Fosfatna vezivna sredstva

Fosfati se kao vezivo u literaturi prvi put pominju 1941., međutim potvrdu šire primene fosfatnih veziva u vatrostralnim materijalima zvanično je objavio Kingery 1950. [14]. Pod fosfatnim vezivima podrazumevaju se ortofosforna kiselina i njene soli, dok su za proizvodnju vatrostralnih betona u upotrebi sledeća jedinjenja: $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, kiseli fosfatni hrom - aluminat $[\text{Cr}_n\text{Al}_{(4-n)}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12}]_n$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $[\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, natrijum - polifosfat $(\text{NaPO}_3)_n$, natrijum - ortofosfat (Na_3PO_4) , natrijum - tripolifosfat $(\text{Na}_5\text{PO}_3\text{O}_{10})$, natrijum – polifosfat $((\text{NaPO}_3)_6)$, fosfatno glineno vezivo dobijeno mešanjem i kuvanjem vatrostralne gline i ortofosforne kiseline. Najveću primenu kao keramičko vezivo ima $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ tj. mono-aluminijum fosfat (MAF), sa odnosom $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1-3$. Ovo jedinjenje je metastabilno, stajanjem menja svojstva usled pojave kristalnog taloga aluminijum fosfatne kiseline. Takođe je u upotrebi i alumo - hrom fosfatno vezivo (AHF) čija je struktura stabilnija od MAF [4].

Fosfatna veziva sporo vezuju na sobnoj temperaturi, ali se na povišenoj temperaturi vezivanje i očvršćavanje ubrzavaju usled hemijskog dejstva između punila i tečne faze, dolazi

do polikondenzacije i nastajanja polimernih fosfata različitih tipova. U kombinaciji sa fosfatnim vezivima koriste se silikatna i alumo - silikatna vatrostralna punila, u čiji sastav ulaze kiseli i neutralni oksidi, koji sa fosfatnim vezivima reaguju već na sobnoj temperaturi. Mehanizam očvršćavanja se zasniva na adhezionom slepljivanju čestica i obrazovanju vodonične veze između površine vatrostralnih čestica i fosfatnih anjona.

Primena vatrostralnih betona na bazi fosfatnih veziva mora da bude pod kontrolom, jer je njihov kontakt sa rastopljenim čelikom nepoželjan zbog toga što u slučaju otkidanja komada ozida peći i direktnog kontakta sa rastopom čelika može doći do prelaska fosfora u čelik.

Sulfatno - hloridna vezivna sredstva

Sulfatno - hloridna veziva predstavljaju disperzni sistem koji se sastoji iz periklasnog cementa (sitno mlevenog sinter - magnezita) i hemijskog veziva za koje se koriste soli sumporne i hlorovodonične kiseline: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ i dr. Korišćenjem navedenih soli (elektrolita) dolazi do naglog porasta brzine očvršćavanja periklasnog cementa u poređenju sa upotrebom vode. Elektroliti utiču na brzinu procesa hidratacije periklasa, koja je posledica stvaranja igličastog magnezijum oksisulfata i magnezijum oksihlorida na zrnima periklasa. Upravo ove igličaste formacije utiču na povećavanje čvrstoće uzoraka. Osnovni nedostatak ovih veziva je što u području srednjih temperatura (600 – 900 °C) dolazi do „slabljenja“ sulfatno - hloridnih veza, tako da u toku eksploatacije u oblasti ovih temperatura može doći do razaranja vatrostralnog betona [4].

Organska vezivna sredstva

Kao organska veziva kod vatrostralnih betona koriste se: smole katrana kamenog uglja, ostaci naftnih derivata, prerađeni katran kamenog uglja i sl. Poznato je da se za proizvodnju betona koriste i termo - reaktivne smole (fenol - formaldehidne, furanove i epoksidne smole, polietri), koje nakon dodatka očvršćivača prelaze u čvrsto stanje. U slučaju monolitnih panela, blokova ili vatrostralnih ozida oni imaju ulogu „vremenskog“ veziva, tj. predstavljaju vezivnu materiju koja masi daje kompaktnost u toku transporta i do ugradnje [4].

Silikatna vezivna sredstva

U grupu silikatnih veziva spadaju: vodeno staklo, etil - silikati, neutralni silikagel, koloidni silicijum - dioksid, itd. Najveću primenu kod vatrostalnih betona ima vodeno staklo, alkalni silikat koji se dobija topljenjem samlevenog kvarca sa alkalnim karbonatom kao topiteljem i rastvaranjem u vodi pod pritiskom u autoklavu. Ukoliko se kao topitelj koristi kalijum - nitrat, onda se dobijeno staklo naziva kalijumovo vodeno staklo, dok ukoliko se upotrebi natrijum – hidroksid, natrijum - karbonat ili natrijum - sulfat dobijeno staklo se naziva natrijumovo vodeno staklo. U praksi je rasprostranjenije natrijumovo vodeno staklo, zbog pristupačnije cene; kalijumovo vodeno staklo se koristi samo u slučaju specijalnih tehnoloških zahteva. Vodeno staklo poseduje izuzetna adhezijska svojstva, tako da se može upotrebiti kao sredstvo za lepljenje različitih materijala. Ova svojstva su posledica dehidratacije vodenog stakla u tečno - gasovitoj sredini, gde uklanjanjem vlage dolazi do agregacije molekula natrijum - silikata i stvaranja čvrste i kompaktne materije. Da bi se obezbedilo očvršćavanje materijala na bazi vodenog stakla bez isušivanja istog, dodaje se specijalni dodatak – očvršćivač. Svojstva betona na bazi vodenog stakla najviše zavise od upotrebljenog očvršćivača. Kao očvršćivači obično se koriste kalcijum – silikati: β -2CaO·SiO₂, γ -2CaO·SiO₂ i CaO·SiO₂. Na primer, to bi mogla biti samlevena troska iz proizvodnje ferohroma. Vodeno staklo ima veliki uticaj na vatrostalnost betona zbog stvaranja niskotopivih faza. Koristi se u proizvodnji magnezitnih (periklasnih) betona, namenjenih za primenu do 1600 °C. Najrasprostranjeniji proizvodi na bazi vodenog stakla su silika - kvarcni betonski blokovi, koji se ugrađuju kao vatrostalni ozid dubinskih peći u pogonima valjaonica [4].

Princip keramobetona

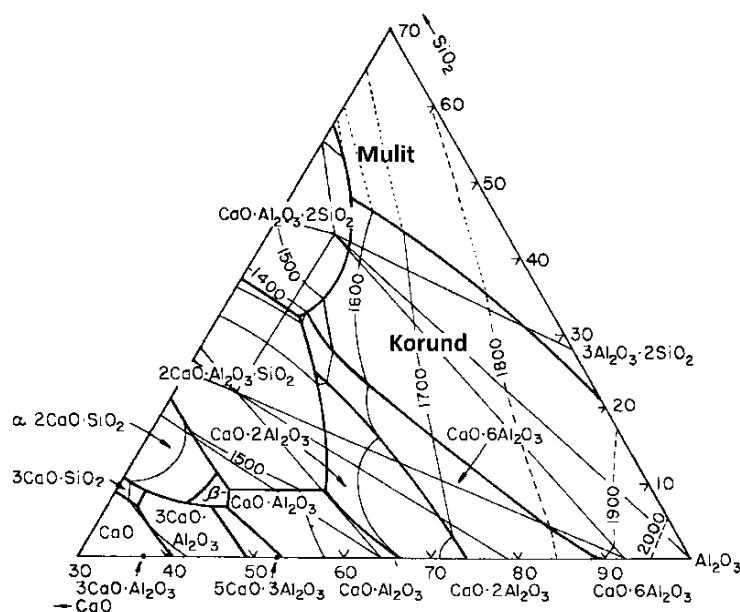
Keramobetoni su heterogeni polidisperzni sistemi koji se sastoje od 50–70 % krupnozrnog keramičkog punila i pora između zrna, a koji se zatim popunjavaju fino - disperznom suspenzijom (visoka koncentracija suspenzije oksida SiO₂, Al₂O₃ i sl.). Punilo i suspenzija mogu biti iste ili različite prirode, dok punilo može biti porozno ili neporozno, monofrakciono ili polifrakciono. Javljuju se dva tipa strukture keramobetona: jako fiksirana struktura (zrna punila imaju direktan kontakt jedna sa drugim bez posredovanja – keramička veza) i plivajuća struktura (nema direktnog kontakta). Beton sa prvim tipom strukture se priprema tako što se kalup popuni poroznim ili neporoznim punilom, a onda zalije suspenzijom. Keramobeton sa

plivajućom strukturom se priprema po standardnoj tehnologiji mešanja i oblikovanja. Keramobetoni mogu biti u obliku nabojnih masa ili oblikovani, termički obrađeni ili neobrađeni. Pogodni su za proizvodnju blokova velikih dimenzija ravnomerne gustine. Imaju veliku postojanost zapremine i ne pokazuju pad čvrstoće u eksploatacionim uslovima [4].

3.1.1.2 Hidraulična vezivna sredstva

Najrasprostranjenija i najčešće korišćena veziva kod vatrostalnih betona su hidraulična veziva u kojima se odvija proces hidratacionog očvršćavanja, kao što su: kalcijum - silikatni portland cement + voda, kalcijum - aluminatni ili visoko - aluminatni cement + voda; aluminatni cement + voda [4].

Razlika u mineralnom sastavu između kalcijum – aluminatnih i portland cementa najbolje se može uočiti na dijagramu stanja $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, slika 4 [15].



Slika 4. Ravnotežni dijagram stanja $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [15]

Portland cement se po svom sastavu nalazi u delu dijagrama sa relativno visokim sadržajem CaO , gde se kao glavni konstituenti nalaze $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Sa druge strane, kalcijum – aluminatni cementi se nalaze u regionu sa visokim sadržajem Al_2O_3 i malim sadržajem CaO i SiO_2 , zbog čega vatrostalni cementi imaju visoku tačku topljenja. Fazni dijagram stanja trokomponentnog sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ pokazuje da su za visokotemperaturne primene bolja jedinjenja tipa $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ od $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ [16,17].

Portland cement

Hemijski sastav portland cementa kreće se u sledećim granicama: 64 – 67 % CaO, 19 – 24 % SiO₂, 4 – 7 % Al₂O₃, 2 – 6 % FeO, > 4,5 % MgO. Glavni minerali u portland cementu su: *alit* (3CaO·SiO₂), koji gradi čvrst rastvor sa oksidima magnezijuma i aluminijuma, zatim *belit* (β-2CaO·SiO₂), *trikalcijum-aluminat* (3CaO·Al₂O₃) i *braunmillerit* (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃). Gips je obavezno prisutan u portland cementu, u količini 3-5 %. Sa aluminatnim fazama cementnog klinkera gips već na temperaturama do 100 °C stvara visoko - sulfatne forme kalcijumovog hidro-sulfo-aluminata (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O), jedinjenje poznato pod imenom *etringit*. Kristali *etringita* su igličastog oblika koji se međusobno prepliću i na taj način doprinose povećanju čvrstoće cementne mase. Portland cement ima ograničenu primenu i retko se može koristiti kada je temperatura primene iznad 670 °C [4,16].

Kalcijum - aluminatni cement

Kalcijum - aluminatni cementi su najvažnije hidraulično vezivo koje se koristi kod vatrostalnih betona. Najvažnije svojstvo ovih betona je veoma brz razvoj čvrstoće dovoljne da se komad bezbedno vadi iz kalupa, 6 - 24 sata nakon izlivanja [1,18]. Naime, ukoliko je vatrostalni beton sa kalcijum – aluminatnim cementom kao vezivom pravilno negovan, za samo 24 sata će razviti 70 – 80 % ukupne čvrstoće, za razliku od portland cementnog betona kod kog se ista vrednost čvrstoće razvija tek nakon 28 dana. Zbog ovog svojstva, vatrostalni betoni sa kalcijum – aluminatnim vezivom često imaju i nevatrostalnu primenu, u slučajevima kada je potrebno da se čvrstoća razvije za kratko vreme (npr. popravka aerodromskih pista) [16].

Pored toga što cement u vatrostalnom betonu ima funkciju veziva, on kao veoma sitna frakcija ulazi u sastav matriksa i na taj način utiče na reološka svojstva sveže betonske mešavine tako što obezbeđuje dovoljno dugo vremena potrebnu konzistenciju za ugradnju betona [19]. Uloga cementa je da nakon odgovarajuće nege i sušenja stvara hidratizane cementne faze koje obezbeđuju čvrstoću betona i da na visokim temperaturama omogući formiranje keramičke veze. Znači, pored brzog razvoja čvrstoće betona, kalcijum - aluminatni cement ima ulogu da vatrostalnim betonima obezbedi otpornost na visokim temperaturama (dobru vatrostalnost) i otpornost na hemijski agresivne sredine [20].

Prva primena kalcijum - aluminatnog cementa kao veziva u vatrostalnim materijalima bila je 1920. u SAD, nakon što se 1918. u Francuskoj ovaj cement pojavio na tržištu. U početku, kalcijum - aluminatni cementi su u sastavu imali veliki sadržaj nečistoća (Fe_2O_3 i SiO_2) koje su u velikoj meri ograničavale temperaturu primene. Kasnije, 50-tih godina XX veka došlo je do razvoja kalcijum - aluminatnog cementa veće čistoće, čime je omogućena primena vatrostalnih betona na visokim temperaturama. Sa početkom primene, vatrostalni betoni su se mešali na mestu primene, *in situ*, slično portland cementnim betonima, dok su se tek kasnije pojavili predoblikovani komadi. Kasnih 40-tih i početkom 50-tih godina prošlog veka, na tržište su počele da se isporučuju suve betonske mešavine precizno definisanih sastava [1,21].

Kalcijum - aluminatni cement se dobija iz klinkera ili sintera dobijenog u rotacionoj peći iz sledećih sirovina: relativno čistog krečnjaka (za sve vrste kalcijum - aluminatnih cementa) i kalcinisanе glinice (za dobijanje cementa velike čistoće) ili boksita sa malim sadržajem Fe_2O_3 i SiO_2 (za dobijanje cementa srednje i male čistoće). Od čistoće upotrebljenog cementa zavisice temperatura primene vatrostalnog betona, koja za betone sa agregatima odgovarajuće vatrostalnosti i cementom male čistoće iznosi $1425\text{ }^\circ\text{C}$, za betone sa srednje čistim cementom $1650\text{ }^\circ\text{C}$, dok za betone sa veoma čistim cementom iznosi $1870\text{ }^\circ\text{C}$. U tabeli 2. prikazan je hemijski sastav kalcijum - aluminatnih cementa, prema čistoći i sadržaju Al_2O_3 [1].

Tabela 2. Hemijski sastavi kalcijum - aluminatnih cementa različitih čistoća [1]

Komponenta	Mala čistoća (%)	Srednja čistoća (%)	Velika čistoća (%)	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	46 - 47	57 - 58	70 - 71	80 - 81
Fe_2O_3	6,0 - 6,5	1,0 - 1,5	< 0,1	< 0,1
CaO	35 - 46	34 - 35	27 - 28	18 - 19
SiO_2	8,0 - 9,0	5,0 - 6,0	< 0,1	< 0,1

Postoje dve grupe kalcijum – aluminatnih cementa velike čistoće, sa 70 % i 80 % Al_2O_3 . Cement sa 70 % Al_2O_3 se dobija direktno mlevenjem cementnog klinkera koji u sastavu ima 70 % Al_2O_3 . Aditivi se mogu dodavati sa ciljem da obezbede kontrolu vremena vezivanja i/ili postizanja optimalne konzistentnosti. Glavna faza cementa sa 70 % Al_2O_3 je faza $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, zatim po prisutnoj količini sledi faza $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ i na kraju $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ faza koja je u cementu prisutna veoma malo [16,17]. Najveću primenu ovaj cement ima kao vezivo kod niskocementnih i ultra niskocementnih betona. Sa druge strane, cement sa 80 % Al_2O_3 se dobija dodatnim mlevenjem cementnog klinkera sa kalcinisanom glinicom, da bi se postigao

tj. povećao sadržaj Al_2O_3 . Aditivi, najčešće organski, dodaju se sa ciljem da se potpomogne disperzija glinice, postignu zadovoljavajući zahtevi za vodom, dobije odgovarajuća tečljivost i postigne kontrola vezivanja. Ovaj cement se najčešće primenjuje kod konvencionalnih vatrostalnih betona [17,22].

U tekstu će se za prikaz mineraloškog (faznog) sastava koristiti *Bogue* notacija, gde je: $C=CaO$, $A=Al_2O_3$, $H=H_2O$, $S=SiO_2$, $F=Fe_2O_3$, $T=TiO_2$, kao što je u literaturi koja se bavi ovom tematikom.

Kalcijum-aluminatne faze prisutne u cementima različite čistoće prikazane su u tabeli 3 [1].

Tabela 3. Mineraloške faze u kalcijum - aluminatnim cementima [1]

Brzina hidratacije	Mala čistoća cementa	Srednja čistoća cementa	Velika čistoća cementa
Brzo	CA, CA ₂ , C ₁₂ A ₇ , C	CA, C ₁₂ A ₇ , CA ₂ , C	CA, C ₁₂ A ₇ , CA ₂
Sporo	C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ AS	C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ AS	/
Ne hidratiše	CT, A	CT, A	A

Pored osnovnih reaktivnih kalcijum - aluminatnih faza (CA, CA₂, C₁₂A₇), u cementu se mogu naći i siliktane faze kao što su β -C₂S i C₂AS, uglavnom prisutne u cementima male i srednje čistoće [13,17]. Udeo pojedinih faza u cementu zavisi od vrste cementa, sirovina i procesa proizvodnje. Osnovna razlika između faza prisutnih u cementu je u njihovoj sklonosti ka hidrataciji tj. reaktivnosti sa vodom, proizvodima hidratacije i vatrostalnosti na višim temperaturama. Zavisno od temperature nege betona i udela svake faze u cementu, može se značajno uticati na vreme vezivanja betona [18,21,23].

U kalcijum-aluminatnim cementima svih čistoća, glavna mineraloška faza je monokalcijum aluminat (CA); ona određuje ponašanje cementa i hidratiše dovoljno brzo da može da zadovolji zahteve industrije. CA faza u početku obezbeđuje sporo vezivanje cementa, a zatim brzo očvršćava. Faze CA₂ i C₁₂A₇ su manje sadržane u cementu, ali i one učestvuju u razvoju čvrstoće. CA₂ hidratiše srednjom brzinom, dok C₁₂A₇ hidratiše vrlo brzo. Veći udeo C₁₂A₇ faze u cementu može izazvati trenutno vezivanje, tako da je potrebno koristiti cement sa što manjim sadržajem C₁₂A₇ faze, dovoljnim da ubrza hidrataciju CA faze. Sadržaj C₁₂A₇ faze može da se prati preko odnosa CaO/Al₂O₃, tako što sadržaj C₁₂A₇ raste sa porastom C/A. Faza CA₂ u početku reaguje veoma sporo sa vodom, međutim kada hidratacija počne, sa porastom koncentracije proizvoda hidratacije, raste i brzina reakcije. Može se reći da CA₂ faza hidratiše relativno brzo u prisustvu CA faze. Reaktivnost cementnih faza zavisi od C/A ili C/S udela, odnosno veću reaktivnost imaju cementi koji imaju veći udeo C/A i manji C/S [1,16,18,20].

Faza C_2S hidratiše veoma sporo i ima mali uticaj na razvoj čvrstoće na početku vezivanja betona. Konstituent C_2AS takođe hidratiše veoma sporo, dok veći sadržaj ove faze značajno smanjuje brzinu očvršćavanja cementa. Ove dve faze na visokim temperaturama ($> 1100\text{ }^\circ\text{C}$) reaguju sa sitnom frakcijom agregata iz matriksa gradeći niskotopiva jedinjenja (*anortit*- CAS_2 i *gelenit*- C_2AS), koja smanjuju vatrostalna svojstva i čvrstoću betona na visokim temperaturama. U kalcijum – aluminatnim cementima mogu biti prisutne još i faze kalcijum – ferit i dikalcijum – ferit koje sa CA i $C_{12}A_7$ fazama mogu da formiraju čvrst rastvor [1,16,17,24].

Kalcijum – aluminatni cementi prisutni na tržištu mogu imati monomodalnu i multimodalnu raspodelu veličina čestica, pri čemu multimodalni cementi obezbeđuju bolju tečljivost betona i densifikaciju matriksa.

Hidratacija kalcijum – aluminatnog cementa

Pod terminom nega betona podrazumeva se potpuna hidratacija betonske mešavine, uključujući vezivanje i razvoj "sirove" čvrstoće tokom 24 časa na ambijentalnoj temperaturi u sredini u kojoj je sadržaj vlage u opsegu od ambijentalne do zasićene [17].

Procesne promenljive koje se moraju kontrolisati tokom ugradnje i prvog zagrevanja (tempovanja) vatrostalnih betona sa kalcijum - aluminatnim cementom su: vrsta materijala i opreme, temperatura i sadržaj vode, vreme i intenzitet mešanja, temperatura i vlažnost okoline, karakteristike radne površine, brzina i režim zagrevanja.

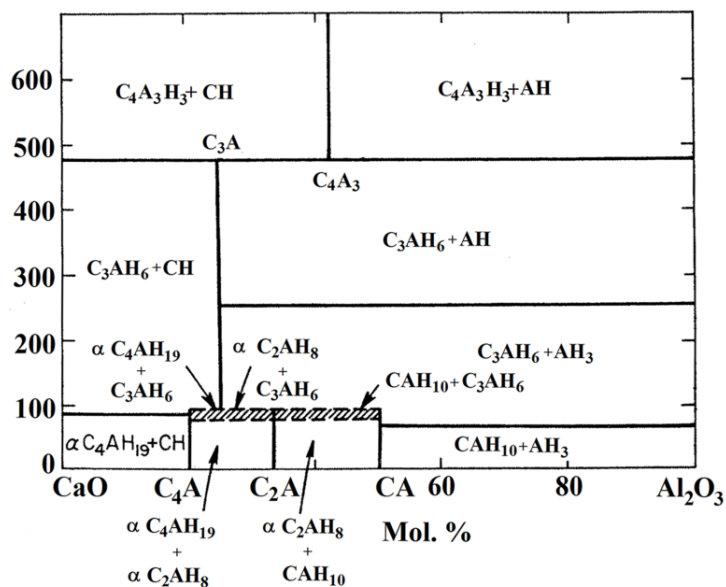
Najvažnija promenljiva je temperatura okoline zbog toga što ima značajan uticaj na razvoj cementnih faza i osetljivost betona tokom početnog zagrevanja (može doći do pojave eksplozivnog pucanja betona) [1,25]. Takođe, ambijentalna temperatura ima veliki uticaj na vreme trajanja ugradnje, količinu vode potrebne za postizanje optimalne konzistencije i tečljivosti, čvrstoću i otpornost betona na pucanje usled naglog oslobađanja vodene pare [16].

Potpunom hidratacijom cementa i stvaranjem hidratiranih faza raste mehanička čvrstoća "sirovog" vatrostalnog betona, dok se sadržaj slobodne vode zaostale u porama betona smanjuje, čime se obezbeđuje sigurnije sušenje. Sa druge strane, delimičnom hidratacijom deo cementa ostaje neizreagovan, tako da ne može da učestvuje u razvoju početne čvrstoće, dok deo slobodne vode ostaje unutar pora u betonu. Tokom zagrevanja ova voda može da pređe u vodenu paru koja stvara povećan pritisak unutar betona što može voditi pucanju materijala [18].

Kontaktom veziva i vode dolazi do hidratacije, stvaranja hidratiranih faza, uz oslobađanje toplote-proces je egzoterman. Paralelno razvoju toplote dolazi do vezivanja i očvršćavanja kalcijum - aluminatnog cementa i betona, stoga i do porasta čvrstoće [17,22]. Da bi se razumelo ponašanje betona pri vezivanju, neophodno je poznavanje hemijskih reakcija koje se dešavaju tokom procesa hidratacije. Poznato je da kalcijum – aluminatni cementi lako disosuju u vodi na jone Ca^{+2} i $\text{Al}(\text{OH})^-$. Koncentracija ovih jona raste tokom homogenizacije do zasićenja, nakon čega joni počinju da se talože mehanizmom nukleacije i rasta, kada dolazi do stvaranja hidratiranih faza i razvoja mehaničke čvrstoće izlivenog betona. Taloženjem prvih hidrata smanjuje se koncentracija jona u rastvoru ispod zasićenja, što pospešuje dalje rastvaranje cementa. Prema tome, hidratacija cementa predstavlja cikličan proces rastvaranja cementa i taloženja jona, sve dok veći deo cementnih faza ne izreaguje. Ovaj proces se može pratiti merenjem konduktivnosti suspenzije cementa; dodatkom vode, početkom rastvaranja cementa i porastom koncentracije jona u vodi, električna provodljivost brzo raste i veoma brzo dostiže maksimum. Nakon toga, provodljivost ostaje konstantna, dok rastvoreni joni i hidratirane faze ne postignu ravnotežu, posle čega provodljivost opada s obzirom da ne dolazi do stvaranja novih jona, dok se prisutni troše na formiranje hidratiranih faza koje su odgovorne za razvoj čvrstoće nakon nege betona [20,24,26]. Tokom hidratacije cementa dolazi do stvaranja različitih hidratiranih faza (CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 i AH_3 -gipsit i gel), dok vrsta i količina nastalih faza zavise od mineraloškog sastava cementa, vodocementnog faktora i temperature nege. Svaka faza poseduje određena svojstva, kao što su gustina, kristalna struktura i broj molekula vode, što utiče na fizička svojstva i ponašanje betona tokom dehidratacije [18,23,27].

Dijagram stanja $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, sa fazama koje se mogu javiti u hidratisanom kalcijum – aluminatnom cementu, stoga i betonu prikazan je na slici 5 [15].

Kinetikom hidratacije cementnih faza može se upravljati menjanjem temperature nege; ukoliko je temperatura nege niža, brzina hidratacije biće sporija. U tom slučaju, potpuna hidratacija se može postići ukoliko se vreme vezivanja, odnosno nege produži. Znači da pored temperature nege betona, koja hidratirana faza će se stvoriti zavisi još od vremena trajanja nege [18,23,27]. Na primer, CAH_{10} faza koja se formira na nižoj temperaturi, dužim trajanjem nege će se konvertovati prvo u C_2AH_8 , zatim i u ravnotežnu C_3AH_6 fazu [20]. Uticaj temperature nege na proizvode reakcije hidratacije i stvaranje hidratiranih faza u vatrostalnim betonima sa kalcijum – aluminatnim cementom prikazan je u tabeli 4 [1].



Slika 5. Dijagram stanja $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [15]

Na temperaturama nege i ugradnje ispod 21°C , dolazi do stvaranja faza CAH_{10} i AH_3 (gel). Gel faza alumine (*gibsit*) je amorfna faza koja može učiniti vatrostalni beton manje propusnim (permeabilnim), tako što gel zatvara otvorene kanale tj. pore i međupovršinske defekte i na taj način sprečava odvođenje vodene pare iz betona. Ova pojava može izazvati eksplozivno pucanje ozida tokom sušenja i pečenja [10,18,25].

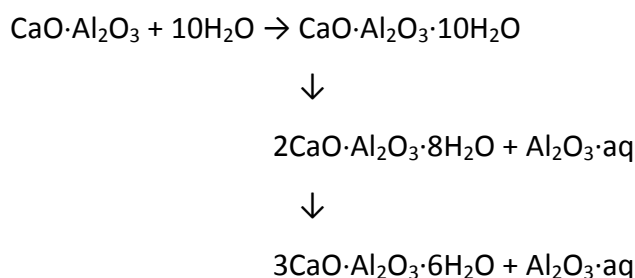
Stabilna AH_3 faza kristališe u intervalu $21 - 35^\circ\text{C}$ u obliku monoklinske prizme i utiče na povećanje permeabilnosti betona [16,17]. Metastabilna CAH_{10} faza male gustine koja tokom hidratacije kristališe u obliku heksagonalnih prizmi, zagrevanjem iznad 21°C ili dužim stajanjem na nižoj temperaturi prelazi u C_2AH_8 fazu veće gustine koja kristališe u obliku heksagonalnih ploča uz značajnu promenu zapremine, tabela 4. Obe faze, CAH_{10} i C_2AH_8 , su metastabilne i na temperaturi iznad 45°C ili dužim stajanjem na nižoj temperaturi, lako prelaze u stabilniju donekle sferičnu, kubnu fazu veće gustine C_3AH_6 . Trapezohedralni kristali C_3AH_6 faze su 10 puta manji od rezidualnih CAH_{10} kristala, što znači da na višoj temperaturi nege dolazi do skupljanja matriksa. Efekat skupljanja matriksa nastaje prilikom transformacije hidratiranih faza i praćen je pojavom šupljina (praznog prostora) oko velikih kubnih kristala i stoga porastom poroznosti i smanjenjem čvrstoće, što predstavlja jedan od uzroka pojave eksplozivnog pucanja betona tokom sušenja i zagrevanja [1,10,18,23,27-29].

Tabela 4. Uticaj temperature nege na proizvode reakcije hidratacije cementa [1]

Temperatura nege	Proizvodi hidratacije CA faze	Fizička svojstva		
		Gustina (g/cm ³)	Promena zapremine u odnosu na CAH ₁₀	Oblik kristala
< 21 °C	CAH ₁₀ + AH ₃ (gel)	1,72	-	Metastabilna heksagonalna prizma
21 - 35 °C	C ₂ AH ₈ + AH ₃ (gel)	1,95/2,42	-37 %	Metastabilna heksagonalna pločica
> 45 °C	C ₃ AH ₆ + AH ₃ (kristalan)	2,52/2,42	-53 %	Stabilan kubni trapezohedron

Hidratisane kalcijum - aluminatne faze su manje - više rasute u strukturi poroznog matriksa, okružene nehidratisanim fazama. Upravo ove faze su odgovorne za smanjenje poroznosti i povećanje mehaničke čvrstoće na temperaturama do 900 °C kada počinje sinterovanje [18,29].

Hidratacija kalcijum - aluminata može se prikazati sledećom šematskom reakcijom:



Aluminatna vezivna sredstva

Betoni sa kalcijum – aluminatnim cementom imaju ograničenu primenu u sredinama u kojima je sadržaj SiO₂ u šljaci visok, gde zbog prisustva CaO u cementu dolazi do stvaranja niskotopive kalcijum – alumosilikatne faze. Zbog toga su razvijena nova vezivna sredstva na bazi Al₂O₃, aluminatna veziva kod kojih je sadržaj nečistoća sledeći: CaO (0,1 %), SiO₂ (0,2 %), Na₂O (0,5 %) i voda (≤ 9 %). Razvoj aluminatnih veziva omogućio je dobijanje bezcementnih betona, koji u svom sastavu ne sadrže CaO, imaju veoma male zahteve za vodom i izuzetna svojstva na visokim temperaturama. Prvo hidraulično aluminatno vezivo na tržištu se pojavilo 90-tih godina prošlog veka. Međutim, tek poslednjih nekoliko godina interesovanje za ovim vezivom je u značajnom porastu.

XRD analiza aluminatnih veziva pokazuje nekoliko difuzionih opsega, tako da se može reći da su amorfnog karaktera. Čestice su veoma sitne, sa specifičnom površinom većom od $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Kao komponenta bezcementnih betona može se koristiti samostalno, kao čist aluminatni sistem, ili zajedno sa mikrosilikom gradeći alumosilikatni sistem.

Kao kod kalcijum – aluminatnog cementa, vezivo na bazi Al_2O_3 prilikom hidratacije postepeno razvija čvrstoću, sa tom razlikom što nije potrebna velika vlažnost sredine da bi se razvila potpuna čvrstoća betona. Prilikom hidratacije aluminatnog veziva uglavnom nastaju faze *bajerit* i *bemit* (gel) koji se javlja u tragovima. Stvaranje *bajerita* je poželjnije, dešava se na temperaturama ispod $25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ i može biti potpomognuto dodatkom soli alkalnih metala. Kristali bajerita i gel faze bemitu daju vatrostralnoj strukturi "sirovu" mehaničku čvrstoću, ispunjavaju pore i međupovršinske defekte, učestvuju u stvaranju strukture saća na površini agregata povezujući susedna zrna jedno sa drugim i sa matriksom koji ih okružuje [1,25,30].

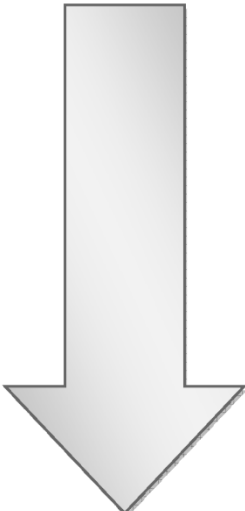
Razvoj bezcementnih vatrostralnih betona sa hidrauličnim aluminatnim vezivom uglavnom podrazumeva upotrebu pločaste glinice kao agregata i reaktivne glinice i/ili mikrosilike, kao punila. Sadržaj veziva u bezcementnim betonima obično iznosi $3 - 7 \%$. Bezcementni betoni se ponašaju slično betonima koji kao vezivo koriste kalcijum - aluminatni cement velike čistoće (potrebna količina vode, vreme vezivanja i obradivost, tečljivost cementa i betona i sl.).

Karakteristika svojstvena isključivo gustim vatrostralnim betonima sa aluminatnim vezivom, koja se smatra nedostatkom, jeste da oni zahtevaju duže vreme mešanja nakon dodatka vode radi postizanja potpunog "kvašenja" betonske mešavine. Poslednjih godina intenzivirana su istraživanja usmerena na rešavanje ovog problema, dok je rezultat bila pojava novih aluminatanih veziva koja zahtevaju kraće vreme potrebno za potpuno kvašenje betonske mešavine. Naime, vreme mešanja je skraćeno sa 5 minuta na 3 minuta, što je karakteristično za pripremu niskocementnih vatrostralnih betona sa kalcijum - aluminatnim cementom [1,31]. Aluminatna veziva poznata su i pod nazivom ro-alumina ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$). Najpoznatije aluminatno vezivo koje se koristi u bezcementnim betonima je tzv. alfabond.

3.1.2 Agregati

Agregati koji se koriste u vatroostalnim betonima bitno se razlikuju od onih u građevinskim betonima. Postoji veliki broj agregata, od kojih je većina dobijena sintetičkim putem, dok su neki nastali termičkim tretiranjem sirovina. Zrna vatroostalnih agregata razlikuju se po obliku, hemijskom sastavu i fizičkim svojstvima. Kod agregata, isto kao kod cementa, otpornost na visokim temperaturama zavisi od prirode i hemijskog sastava, posebno sadržaja Al_2O_3 .

Na slici 6. prikazani su neki od agregata koji se mogu koristiti zavisno od temperature primene vatrostalnog betona uz korišćenje odgovarajućeg kalcijum - aluminatnog cementa [2]. Agregat se može koristiti samostalno ili u kombinaciji sa drugim agregatima.



350 °C	Kvarcni peskovi
500 °C	Krečnjak
900 °C	Bazalt, granit, vulkanske i sedimentne stene
1100 °C	Sintetički kalcijum - aluminati
1400 °C	42-44 % Al_2O_3 vatrostalne opeke
1550 °C	Silimanit, gipsit
1800 °C	Bela topljena glinica
2000 °C	Pločasta glinica

Slika 6. Temperature primene vatroostalnih betona zavisno od vrste agregata [2]

U tabeli 5. data je lista agregata koji se koriste za pripremu vatrostalnih betona, uz korišćenje odgovarajućeg kalcijum – aluminatnog cementa, i njihova svojstva (*Robson, Hewlett, Lafarge website*).

Pločasta glinica

Poslednjih 50 godina pločasta glinica ima široku primenu kao vatrostalni materijal izuzetne vatrostalnosti, male deformacije na krip, odlične otpornosti na termošok i abraziju.

Tabela 5. Vrste i svojstva agregata prema temperaturi primene [2]

Vrsta agregata	KAC-boja	% Al ₂ O ₃	Granica temperature primene (°C)	Gustina pečenog agregata (kg/m ³)	Toplotna provodljivost (W/mK)
Izolacioni betoni:					
Vermikulit	Siv	39	900	550	0,17
Perlit	Siv	39	900	600	0,18
Diatomej	Siv	39	900	850	0,25
Porozni kamen vulkanskog porekla	Siv	39	900	1200	-
Ekspandirana glina	Siv	39	1100	1450	0,50
Sinterovan PFA	Siv	39	1100	1500	0,35-0,58
Ekspandiran šamot	Siv/mrk	39/50	1200/1350	1500/1500	0,46-0,58/-
Babl alumina	Beo/ beo	70/80	1700/1800	1500/1300	0,45-0,60/0,65-1,00
Toplotno otporni betoni:					
Silikatni pesak	Siv	39	350	2200	1,4
Krečnjak	Siv	39	500	2200	-
Drobljena građevinska opeka	Siv	39	800	1920	1,1
	Siv	39	900	2400	1,4
Bazalt, granit	Siv	39	1000	2500	-
Sirov korund	Siv	39	1100	2600	1,2-1,5
Alag	Siv	39	1200	1920	1,1
Pečena opeka (35% Al ₂ O ₃)	Siv	39	1200	2650	-
Olivin					
Vatrostalni betoni:					
Pečena opeka (35 % Al ₂ O ₃)	Siv	39	1300	1900	0,9-1,1
	Siv/Mrk	39/50	1300/1450	2050/2030	0,9-1,1/0,7-1,0
Šamot (42 – 44 % Al ₂ O ₃)	Beo/Beo	70/80	1500/1520	2000/2100	0,5-0,7/0,8
	Siv	39	1350	2160	
Silimanit, gipsit	Mrk	50	1450	2160	1,5
	Beo	70	1600	2160	
	Siv	39	1400	2560	
Kalcinisan boksit	Mrk	50	1500	2560	1,7
	Beo	70	1700	2560	
	Siv/Mrk	39/50	1400/1550	3000/3000	1,5-1,8/1,5-1,8
Braon topljena glinica	Beo/Beo	70/80	1650/1750	3000/3050	1,2-1,7/-
	Beo	70	1800	3000	2,30
Bela topljena glinica	Beo	80	1900	3050	-
	Beo	70	1900	2850	1,4-1,8
Pločasta glinica	Beo	80	2000	2900	1,9-2,3

U osnovi, pločasta glinica je sintetički korundni materijal velike čistoće koji se dobija iz aluminijum - hidroksida proizvedenog iz boksita u Bajerovom postupku. Dobijeni aluminijum - hidroksid se peletizira i suši, nakon čega se pelete veličine 2,5 cm, sa ili bez aditiva (MgO ili B₂O₃), gradijalno zagrevaju do oko 2035 °C u jamastoj peći. Na ovaj način se formiraju kristali pločaste glinice heksagonalnog oblika, koji rastu do dimenzija 40 - 200 µm.

Visoke temperature sinterovanja vode zatvaranju pora, zgušnjavanju i postizanju skoro teorijske gustine, $3,5 - 3,7 \text{ g/cm}^3$.

U strukturi velikih kristala pločaste glinice uočljive su zatvorene sferične pore zarobljene tokom brzog sinterovanja i rekristalizacije submikronskih kristala $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Glavna svojstva velikih kristala pločaste glinice su ekstremno velika tvrdoća (9 po Mosovoj skali), velika gustina i čvrstoća, visoka tačka topljenja ($2050 \text{ }^\circ\text{C}$), hemijska inertnost (ne hidratišu, otporni su na većinu alkalija i kiselina, izuzev HF i H_3PO_4), dobra zapreminska stabilnost, dobra toplotna provodljivost, mala deformacija na krip, odsustvo mikroprskotina i odlična otpornost na termošok. Više od polovine svih pora predstavljaju zatvorene pore, sferičnog oblika prečnika $5 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ koje su integrisane u korundne kristale, što je glavni razlog njihove dobre otpornosti na termošok i dejstvo šljake. Otvorena poroznost je veoma mala, samo $2-3 \%$, zbog čega imaju malu vrednost adsorpcije vode, ispod $1,5 \%$, i veliku šljakootpornost. Morfologija pločaste glinice pokazuje grubu i hrapavu površinu sa plitkim polusferičnim porama i odsustvom mikroprskotina. Ovakva površina poboljšava reakciju i mehaničko povezivanje sa matriksom obezbeđujući betonu veliku čvrstoću. Pločasta glinica se najčešće koristi kao agregat za dobijanje betona koji imaju primenu na ekstremno visokim temperaturama. Hemijski sastav, odnosno čistoća pločaste glinice je izuzetno važna. Sadržaj Al_2O_3 treba da bude $> 99,4 \%$, dok se glavnom nečistoćom smatra Na_2O čiji sadržaj mora da bude u granicama $0,2 - 0,4 \%$, dok su ostale nečistoće SiO_2 , Fe_2O_3 i TiO_2 , čiji sadržaj treba da bude što manji [1,2,32].

Bela topljena glinica

Bela topljena glinica je proizvod topljenja kalcinisanе glinice iznad $2040 \text{ }^\circ\text{C}$ u elektrolučnoj peći. Zrna bele topljene glinice se sastoje iz velikih kristala, ali za razliku od pločaste glinice sadrže mikroprskotine koje umanjuju čvrstoću agregata. Pored toga što predstavlja čist proizvod topljene glinice, dosta je porozan materijal koji uglavnom sadrži otvorene pore i ima manju gustinu od ostalih sirovina na bazi Al_2O_3 koje se koriste kao agregati u vatrostatnim betonima. Prema hemijskom sastavu sadržaj Al_2O_3 je $99,65 \%$, SiO_2 je $0,06 \%$, CaO je $0,03 \%$ i Na_2O je $0,15 \%$. Kao agregat ima sledeća svojstva: visoku vatrostatnost, dobru otpornost na abraziju, hemijsku inertnost. Međutim, zbog svoje poroznosti retko se koristi.

Braon topljena glinica

Braon topljena glinica je proizvod topljenja kalcinisanе glinice u prisustvu ugljenika koji se dodaje zbog redukcije oksida gvožđa i silicijuma. Na tržištu se može naći u širokom opsegu čistoća, zavisno od sadržaja SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , dok se sadržaj Al_2O_3 kreće od 94 % do 98 %. Temperatura primene ovog agregata je $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Gustina braon topljene glinice je veoma velika, $3,94 - 3,97\text{ g/cm}^3$, tako da se može smatrati praktično neporoznim agregatom, dok se poroznost svodi na praznine zaostale tokom hlađenja u peći. Karakterišu je visoka vatrostalnost, dobra otpornost na abraziju i odlična šljako - otpornost. Najveću primenu ima kod ozida visokih peći: najniži pojas visoke peći, ždrelo i sami otvori za ispušt gvožđa i šljake.

Kalcinisan boksit

Zbog male cene proizvodnje i velikog sadržaja Al_2O_3 , kalcinisan boksit je najviše korišćena sirovina u proizvodnji vatrostalnih materijala. Dobija se iz rude boksita koja se sastoji iz dva hidratizirana minerala, *gibsit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i *diaspora ili bemit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Kvalitet rude zavisi od udela ovih minerala, s tim da boksit ima visok sadržaj Al_2O_3 i mali udeo nečistoća. Iako je rezultat kalcinacije ($1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$) pomenutih hidratiziranih minerala različit i zavisi od sadržaja nečistoća, oba će se na kraju konvertovati u α -glinicu.

Dva najveća svetska snabdevača boksitom su Južna Amerika i Kina. Južnoamerički boksiti uglavnom se sastoje od gibsit, imaju mali sadržaj TiO_2 i oksida alkalnih metala. Kineski boksiti se sastoje od minerala diaspora i imaju veći sadržaj TiO_2 i oksida alkalnih metala. Gustina kalciniranih boksita poreklom iz Južne Amerike iznosi $3,15 - 3,28\text{ g/cm}^3$, a Kine $3,50\text{ g/cm}^3$.

Andaluzit, kijanit i silimanit

Andaluzit, kijanit i silimanit su izomorfni aluminat - silikatni minerali. Kada se koriste kao sirovine u vatrostalnim materijalima sva tri minerala su zaslužna za stvaranje mulita. Andaluzit se u prirodi javlja u obliku velikih ortorombičnih kristala. Najbolji kvalitet ima ruda andaluzita iz Južne Afrike. Na $1400\text{ }^\circ\text{C}$ andaluzit disosuje na mulit i SiO_2 , uz zapreminsko širenje $6 - 7\%$, tako da pri odabiru agregata treba imati u vidu ekspanziju na visokim

temperaturama. Kijanit ima isti hemijski sastav kao andaluzit i silimanit, ali se razlikuje po kristalnoj strukturi i fizičkim svojstvima. Kijanit, poreklom iz Indije, poznat je kao najkvalitetniji na svetu. Ima veliku primenu kako kod oblikovanih tako i kod monolitnih vatrostalnih materijala. Silimanit se po gustini nalazi između andaluzita i kijanita, dok se kod njega transformacija u mulit i SiO_2 odvija na višim temperaturama (1535 – 1545 °C), uz veće termičko zapremisko širenje 12 - 13 %.

Šamot

Šamot predstavlja glinu, najčešće kaolin, paljenu na 1000 – 1200 °C koja u svom sastavu ima 35-50 % Al_2O_3 , dok su ostali oksidi primese čija količina zavisi od čistoće sirovina. Naime, porastom sadržaja Al_2O_3 , rastu vatrostalna svojstva sirovine. U njegovoj strukturi se nalaze mineral mulit (koji obezbeđuje visoku vatrostalnost) i SiO_2 . Šamot kao agregat najčešće nalazi primenu u konvencionalnim vatrostalnim betonima.

Pečene visoko - aluminatne opeke

Drobljena visokoaluminatna opeka sa sadržajem Al_2O_3 od 60 % do 90 %, koristi se kao agregat u gustim vatrostalnim betonima.

3.1.3 Punila

Najčešće korišćena punila u gustim vatrostalnim betonima su sitne i ultrasitne komponente koje ulaze u sastav matriksa, kao što su kalcinisana i reaktivna glinica i mikrosilika. Punila imaju ulogu da popune prostor između krupnijih zrna ageregata i omoguće dobijanje odgovarajuće konzistencije svežeg betona, uz zahtev za što manjom količinom vode potrebne za pripremu betonske mešavine. Dodatkom punila postiže se optimizacija sastava matriksa i dobija beton veće gustine, boljih fizičkih i mehaničkih svojstava, bolje tečljivosti i reologije. Takođe, ultrasitne čestice predstavljaju najreaktivniji deo matriksa koji povećava sinterabilnost betona [33].

Kalčinisana i reaktivna glinica

Zbog izuzetnih svojstava koje poseduju, kalčinisana i reaktivna glinica imaju dosta široku primenu. U pomenuta svojstva spadaju velika čvrstoća, izuzetna hemijska i mehanička otpornost, velika hemijska čistoća, definisana veličina i oblik kristala, velika specifična površina ($> 1,5 \text{ g/m}^2$), hemijska reaktivnost na visokim temperaturama i sl. [32].

Kalčinisana glinica se dobija potpunim usitnjavanjem α – glinice, frakcije ispod $45 \text{ }\mu\text{m}$. Uloga kalčinisane glinice u monolitnim vatrostalnim materijalima je višestruka. U osnovi, ona ima cilj da popuni prazan prostor između čestica agregata i da poveća sadržaj Al_2O_3 u betonu. Postoji nekoliko vrsta kalčinisanih glinica u zavisnosti od veličine zrna, a koja od njih će se koristiti zavisi od toga kakva se reološka svojstva betona zahtevaju. Naime, veličina čestica ima veliki uticaj na tečljivost, vezivanje i konačna hemijska svojstva betona bilo da se ugrađuju vibriranjem ili samoizlivanjem. Čestice veličine $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ do $20 \text{ }\mu\text{m}$ imaju važnu ulogu u ispunjavanju praznog prostora u strukturi vatrostalnog betona. Na taj način se smanjuje prostor koji bi inače bio ispunjen vodom, pa se samim tim smanjuje i količina vode potrebna za pripremu betona. Na tržištu se kalčinisana glinica može naći u uskom ili širokom opsegu raspodela veličina čestica, kao regularno usitnjena ili u obliku veoma usitnjenih čestica čija je veličina izuzetno mala, do veličine osnovnog kristala. Međutim, postoji opasnost da tokom pripreme vatrostalnih betona veoma sitne čestice zbog svoje velike površinske energije aglomerišu. Stvoreni aglomerati se tokom homogenizacije teško mogu razbiti, često mogu stvarati probleme i nehomogenu strukturu. Zbog toga se u sitne frakcije kalčinisane glinice dodaju male količine disperznih agensa sa ciljem da se spreči stvaranje aglomerata [1,32].

Kalčinisana glinica se dodaje betonu kao veoma sitna frakcija i sastojak matriksa. Ona može da reaguje sa mikrosilikom, ukoliko se i ona koristi kao punilo u betonu, formirajući mulitnu fazu koja obezbeđuje visoku vatrostalnost i jake veze u betonu.

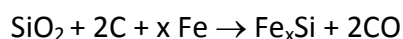
Reaktivna glinica je ključna komponenta niskocementnih i ultra niskocementnih betona, naročito važna za postizanje potrebne reologije sveže betonske mešavine. Reaktivna glinica predstavlja potpuno usitnjenu kalčinisanu glinicu, skoro do veličine osnovnog kristala. Ona ima ulogu da matriks učini optimalno gusto pakovanom strukturom, poboljša sinterabilnost betona na nižim temperaturama, smanji količinu vode potrebne za pripremu betona, obezbedi bolju konzistenciju, veću gustinu, bolju čvrstoću i malu deformaciju pri kripu.

Veličina kristala reaktivne glinice je dosta mala, ispod 1 μm , specifična površina je velika 1,5 m^2/g , dok je sadržaj Na_2O ispod 0,15 %. Ukoliko je veličina osnovnog kristala reaktivne glinice manja, može se očekivati da će specifična površina i sinterabilnost biti veće [22,24].

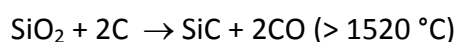
Na tržištu se mogu naći tzv. monomodalna i multimodalna reaktivna glinica, zavisno od raspodele veličina čestica. Monomodalna reaktivna glinica sadrži > 80 % čestica ispod 1 μm , zbog čega je veoma reaktivna. Dijagram raspodele veličina čestica pokazuje jedan pik, što je pokazatelj da se najveći udeo nalazi u uskom opsegu veličina čestica. Na dijagramu raspodele veličina čestica, multimodalna reaktivna glinica ima više pikova, najčešće dva, što znači da se raspodela veličina čestica nalazi u više, odnosno dva opsega dimenzija [22,32]. Multimodalne glinice spadaju u noviju generaciju reaktivnih glinica, poboljšavaju svojstva betona tokom mešanja uz minimalni sadržaj vode, obezbeđuju veću čvrstoću i bolju konzistenciju betona. Multimodalne reaktivne glinice imaju 20 – 70 % čestica ispod 1 μm . Prema teoriji sinterovanja, na stepen sinterovanja tokom početnog stadijuma, stvaranje i rast vrata između kristala, dosta utiče veličina kristala tako da smanjenje veličine kristala za 1/10 vodi povećanju sinterabilnosti 1000 do 10000 puta. Prema tome, reaktivne glinice se među sobom razlikuju i prema njihovoj reaktivnosti tj. sinterabilnosti [22].

Mikrosilika

Mikrosilka nastaje kao prateći proizvod pri dobijanju fero - silicijuma i elementarnog silicijuma u električnim pećima redukcijom SiO_2 iznad 2000 °C. Vremenom je potražnja za mikrosilikom dosta porasla, tako da je ona postala primarni, a ne prateći proizvod iz procesa dobijanja fero - silicijuma. Kao polazne sirovine za dobijanje elementarnog silicijuma koriste se kvarc i koks, dok se za dobijanje fero - silicijuma dodaje i gvožđe [1]:



Pored hemijske reakcije dobijanja fero - silicijuma, postoji niz sporednih reakcija koje se dešavaju istovremeno, a pri kojima se formira SiO :



Dobijen SiO teži da napusti sistem, oksiduje se kiseonikom iz vazduha gradeći SiO₂, poznat kao mikrosilika. Tokom proizvodnje fero - silicijuma, 10-20 % SiO₂ iz kvarca pređe u oblik mikrosilike. Mikrosilika je veoma sitan prah čija se boja kreće od bele do tamno sive, u zavisnosti od sadržaja ugljenika. Čestice mikrosilike su sfernog oblika, srednjeg prečnika 0,15 μm i specifične površine 15 - 25 m²/g.

Uloga mikrosilike je višestruka: smanjuje potrebnu količinu vode za pripremu betona kojom se postiže potrebna reologija, obezbeđuje bolje pakovanje čestica, maksimalnu gustinu i malu poroznost, kod bezcementnih betona treba da obezbedi optimalnu vezu MgO-SiO₂ - H₂O, dobra mehanička svojstva na nižim i srednjim temperaturama, maksimalnu čvrstoću, veliku otpornost na dejstvo šljake i dobra svojstva na visokim temperaturama. Međutim, kod niskocementnih betona sa pločastom glinicom i mikrosilikom kao punilom javlja se ograničenje, koje se odnosi na primenu u uslovima gde temperature ne prelaze 1300 °C. Iznad ove temperature počinje topljenje, što vodi smanjenju čvrstoće vatrostalnih betona [34,35].

3.1.4 Aditivi

Uticaj aditiva u vatrostalnim betonima uglavnom je usmeren na njihov uticaj na sadržaj vode, tečljivost, vreme obradivosti i čvrstoću (*MacZura*) [36]. U početku su se aditivi koristili kao posebna komponenta vatrostalne betonske mešavine, dok današnji vatrostalni betoni, naročito niskocementni i ultra niskocementni, koriste različite vrste aditiva-najčešće deflokulante, ultrasitne čestice i druge aktivne prahove koji se u beton unose sa cementom i čija je uloga da potpomognu disperziju betonske mešavine. Pored aditiva koji ulaze u sastav cementa, različiti dodaci se mogu koristiti zavisno od cilja koji treba postići [36].

Hemijski aditivi imaju višestruku ulogu i mogu da deluju kao: deflokulanti/disperzanti koji disperguju sitne čestice elektrostatičkim mehanizmima, agensi za kvašenje koji poboljšavaju sposobnost kvašenja nekih sirovina u vodi, agensi za vezivanje koji potpomažu koagulaciju, stvaranje gela i izazivaju zgušnjavanje, agensi za stvaranje mehurova i površinski aktivni materijali koji u maloj količini utiču na stvaranje pene i poboljšavaju koloidnu stabilnost sprečavanjem sjedinjavanja mehurova vazduha u betonu, retarderi/akceleratori koji kontrolišu proces hidratacije cementnih čestica. Hemijski aditivi imaju veliki uticaj na potrošnju vode, disperziju čestica, homogenost, reološka svojstva i ponašanje betona pri vezivanju [26].

Aditivi - deflokulanti mogu biti organska, neorganska ili polimerna jedinjenja. Dejstvo deflokulanata može da se prati preko uticaja na zeta potencijal kalcijum - aluminatnog cementa. Naime, aditivi-deflokulanti imaju značajan uticaj na ultrasitne prahove i sitnu frakciju agregata, tako što sprečavaju grupisanje sitnih čestica tj. aglomeraciju, čime se povećava zeta potencijal oksidnih zrna u betonima i na taj način smanjuje količina potrebne vode za pripremu betona. Dodatak ultrasitnih prahova i deflokulanata obezbeđuje nastajanje veoma gustih betona male permeabilnosti, što tokom sušenja i pečenja može da pravi probleme i vodi eksplozivnom pucanju vatrostalnog betona. Zbog toga, treba biti oprezan sa primenom aditiva.

Brojna istraživanja su se bavila uticajem različitih aditiva na ponašanje vatrostalnih betona, kao što su: izopropil alkohol, natrijum - glukonat, natrijum - glukonat sa punilom, natrijum - tetraborat, litijum - hlorid, natrijum - aluminat, natrijum - hlorid, kalcijum - hlorid, kalcijum - hidroksid, kalcijum - karbonat, magnezijum - karbonat, tzv. metocel (proizvod na bazi metil celuloze) i polivinil alkohol. Poslednjih 20 godina posebna pažnja posvećena je razvoju aditiva koji mogu da smanje sadržaj vode neophodan za pripremu betona, uz uslov da kvalitet betona ostane nepromenjen ili bolji. Za tu namenu kao najbolji pokazali su se kalcijum ili natrijum ligno - sulfonati, glukonska kiselina, limunska kiselina, natrijum - citrat i super plastifikatori (formaldehid - sulfonati melamina i naftalina) [1].

Utvrđeno je da dodatak 1 - 2 % izopropil alkohola u odnosu na količinu cementa predstavlja najfunkcionalniji retarder, umanjuje količinu vode potrebnu za pripremu betona, obezbeđuje dobru plastičnost i tečljivost uz minimalno smanjenje čvrstoće. Pored toga, ustanovljeno je da natrijum - glukonat takođe smanjuje potrebnu količinu vode za pripremu betona, ali dosta utiče na smanjenje čvrstoće. Kombinacija 0,25 % natrijum - bikarbonata i limunske kiseline pokazala se kao efikasan aditiv za smanjenje slobodnog CaO u nestabilnim kalcijum - aluminatnim cementima. *Lankard i Hackman* su utvrdili da se aditivima kod vatrostalnih betona sa cementima male čvrstoće može smanjiti sadržaj potrebne vode bez većeg uticaja na kvalitet betona, dok se kod betona sa cementom veće čvrstoće isto postiže uz dodatak 0,05 % aditiva u odnosu na ukupnu težinu. Na primer, gips je dobar akcelerator u količini 1 - 3 % u odnosu na količinu cementa, dok je dodatak male količine jedinjenja litijuma, ispod 0,1 % u odnosu na količinu cementa, takođe dobar akcelerator koji utiče na brz razvoj čvrstoće [1,37].

Kod niskocementnih betona kao aditivi mogu da se koriste razna organska i neorganska jedinjenja. Često se koriste kalcijum i natrijum ligno - sulfonati, natrijum - heksametafosfat tzv. *Calgon* (neorganski), tetra - natrijumpyrofosfat i fosfati uopšte. Naime, može se reći da što je lanac fosfata duži, to je disperzni agens efikasniji. Takođe, veliku primenu imaju i natrijum poliakrilat tzv. *Darvan 811D* (organski), natrijum tripolifosfat ili *Empiphos* i natrijum poli metakrilat ili *Darvan 7S*. Pokazalo se da svi pomenuti aditivi imaju dobar uticaj na niskocementni beton sa reaktivnom glinicom, obezbeđuju dobru tečljivost uz minimalnu količinu vode potrebnu za pripremu betona, oko 4,5 %. Najbolju tečljivost pokazuje *Calgon*, dok je optimalan sadržaj ovog deflokulanta 0,05 % [1].

Mehanizam disperzije sistema (deflokulacije) zavisi od vrste korišćenog aditiva. Na primer, fosfati se prilepe uz površinu punila (mikrosilike), manje ili više uklanjaju nečistoće sa njene površine, i na taj način razdvajaju ultrasitne i sitne čestice. Neki organski aditivi dugih lanaca mogu da se obmotaju oko čestica punila i sitne frakcije i na taj način ih razdvoje, dok neke soli koje se rastvaraju u vodi grade jone suprotno naelektrisane od ultrasitnih i sitnih čestica punila ili cementa, npr. poliakrilati se često koriste za disperziju reaktivne glinice. Moguće je simultano dodavati nekoliko aditiva, gde svaki ima različitu funkciju, uglavnom delujući na modifikovanje reologije i optimizaciju tečljivosti betona [24].

Neki oksidi i soli kada se koriste kao aditivi imaju uticaj na brzinu vezivanja niskocementnih betona, što zavisi od njihove koncentracije. Na primer, LiCl deluje kao akcelerator na vezivanje betona, tako da u količini od 0 - 0,9 % skraćuje vreme početka vezivanja sa 50 min na 15 min, dok se vreme kraja vezivanja smanjuje sa 158 min na 20 min. Ultrasitne čestice glinice i silike usporavaju vezivanje betona, tako da se koriste kao retarderi [1].

Kao akceleratori u praksi se najčešće koriste (poređani prema jačini): LiCl, MgCl₂, BaCl₂, Li₂CO₃, CaCl₂, ZrOCl₂ cirkonil hlorid, Ca(OH)₂, NH₄Cl, Mg(OH)₂.

Kao retarderi koriste se (poređani prema jačini): natrijum - heksametafosfat, KCl, NaCl, ZrO(NO₃)₂ (cirkonil nitrat), Na₃C₃H₅O(COO)₃ (natrijum citrat), CrCl₃ i dr.

Disperzna glinica

Najvažniji aditiv za postizanje odgovarajuće disperzije svih komponenata matriksa vatrostalnih betona sa ciljem da se izbegne njihova aglomeracija i obezbedi dobra homogenizacija, reologija i obradivost (upravljanje vremenom vezivanja) uz minimalni sadržaj vode jeste disperzna glinica.

Disperzna glinica predstavlja reaktivnu glinicu hemijski modifikovanu organskim dodacima. U betonima, kod kojih je zahtev za vodom ispod 5 %, disperzna glinica ima veoma važnu ulogu. Naime, dodatkom vode betonska mešavina u početku izgleda suva, međutim nakon nekoliko minuta mešanja sitne čestice matriksa disperguju, oblažu krupnija zrna agregata gradeći grudvice na kojima se može uočiti svetlucanje, koje je pokazatelj da je došlo do istiskivanja vode iz prostora između krupnijih čestica, dok na mesto vode dolazi reaktivna i disperzna glinica. Na ovaj način se postiže finalna konzistencija betonske mešavine i minimalan zahtev za vodom, dok se skoro sva voda troši na hidrataciju cementa.

Postoje dve vrste disperznih glinica. Jedna se koristi u sastavima koje sadrže mikrosiliku i druga za primenu u sistemima bez mikrosilike. Takođe, postoje dve vrste disperznih glinica zavisno od temperature okoline na kojoj se betonska mešavina priprema i koje utiču na vreme vezivanja. Preciznije, postoje disperzne glinice koje se koriste zimi, na nižim temperaturama i ubrzavaju vezivanje (akceleratori) i one koje se koriste leti i koje usporavaju vezivanje (retarderi).

Što se tiče granulometrijskog sastava, sve disperzne glinice prisutne na tržištu imaju bimodalnu raspodelu veličina čestica. Odgovarajućom kombinacijom disperznih glinica, moguće je upravljati vremenom vezivanja betona u temperaturnom opsegu od - 7 °C do 35 °C. Disperzne glinice se dodaju kao aditivi u količini do 1 %, u odnosu na ukupnu težinu betona [19,22,31,32].

3.2 Konvencionalni vatrostalni betoni

Konvencionalni vatrostalni betoni u svom sastavu sadrže 15 - 25 % kalcijum - aluminatnog cementa i 7 – 10 % vode, po čemu su slični građevinskim betonima. Godinama su konvencionalni betoni bili jedini vatrostalni betoni sa hidrauličnom vezom. Počeli su da se koriste 30 - tih godina dvadesetog veka i bili izuzetno prisutni sve do 80 - tih godina, kada su

u široku upotrebu ušli niskocementni i ultra niskocementni betoni. Treba napomenuti da konvencionalni betoni za određene primene i danas zauzimaju značajno mesto na tržištu.

Osnovna karakteristika konvencionalnih betona je što vezivanje počinje veoma brzo nakon izlivanja i ugradnje, u prvih 3 - 4 sata, dok se skoro 90 % ukupne sirove čvrstoće razvija već u prvih 24 sata. Čvrstoća betona tokom nege i sušenja dalje raste, što se vezuje za hidrataciju cementnog matriksa betona [38].

Svojstva svih vatrostalnih betona, tako i konvencionalnih betona, zavise od vrste agregata i sastava matriksa, posebno količine cementa i vode potrebne za pripremu betona. Ukoliko se koriste agregati lošijeg kvaliteta (porozni), biće potrebna veća količina vode za pripremu betonske mešavine optimalne tečljivosti zbog toga što će se deo vode "utrošiti" na popunjavanje pora agregata. Kao rezultat će se dobiti beton veće poroznosti (25 – 30 % na 1000 °C), manje gustine i čvrstoće. Pored toga, ukoliko je sadržaj cementa u sastavu betona veći biće potrebna veća količina vode za pripremu, što istovremeno "sirovom" betonu daje veću čvrstoću [1,2,38].

Konvencionalni betoni su sve do sredine 70-tih godina dvadesetog veka i pojave niskocementnih betona zbog pomenutih nedostataka imali ograničenje za neke primene, čak i kada su koristili veoma čiste cemente. Naime, koncept niskocementnih betona sa malim sadržajem CaO postavljen je početkom 1962., međutim sve do otkrića čistog kalcijum-aluminatnog cementa nije šire prihvaćen od strane industrije [1,38].

Nedostaci konvencionalnih betona koji u velikoj meri ograničavaju njihovu primenu su sledeći: [1,20,38,39]:

1. Za pripremu konvencionalnih betona koristi se veća količina cementa, čime se obezbeđuje veća čvrstoća "sirovog" betona, međutim potrebna količina vode za pripremu odgovarajuće konzistencije betonske mešavine je takođe veća, što vodi smanjenju gustine i povećanju poroznosti betona;
2. Pad čvrstoće, porast poroznosti i smanjenje gustine na "srednjim" temperaturama, od 250 - 350 °C do ~ 800 °C, što je posledica slabljenja hidraulične veze u cementu i matriksu i razlaganja hidratiranih faza nastalih tokom hidratacije, kao i promene dimenzija tokom zagrevanja. Porast čvrstoće se javlja tek iznad 800 °C, kada dolazi do stvaranja keramičke veze i sinterovanja, tako da na višim temperaturama vrednosti čvrstoće betona dostižu i prelaze vrednosti čvrstoća oblikovanih vatrostalnih materijala istih klasa [1,2,12,40].

3. Svojstva konvencionalnih betona na visokim temperaturama su u velikoj meri ograničena hemijskim sastavom, posebno sadržajem CaO, koji se u beton unosi preko cementa i predstavlja topitelj gradeći niskotopive faze (eutektikume) koji smanjuju vatrostalnost i čvrstoću betona na visokim temperaturama. Na primer, konvencionalni beton sa 15 % kalcijum - aluminatnog cementa (70 - 80 % Al_2O_3) i agregatom koji u sastavu ima visok sadržaj Al_2O_3 (pločasta glinica), imaće 2,5 - 4,5 % CaO zavisno od vrste cementa, čime se primena ovog betona na visokim temperaturama dosta ograničava [1,21].

3.3 Niskocementni i ultra niskocementni vatrostalni betoni

Prva primena niskocementnih betona u industriji bila je 70-tih godina dvadesetog veka, tačnije 1974. (*Clavaud et al, 1985*). U početku, niskocementni betoni su se bazirali na teorijama o pakovanju čestica iz 20-tih i 30-tih godina prošlog veka, koje su bile vezane za optimalno gusto pakovanje čestica. Priprema ovih betona nije bila moguća bez korišćenja ultrasitnih prahova, punila, veličine čestica 0,1 - 1 μm . Istovremeno se na tržištu pojavila mikrosilika, koja se pokazala kao izvanredan izbor punila (*Clavaud et al, 1985; Elkem website, Hewlett, str. 676-708*) [1,2,38]. Na osnovu pomenutih teorija, gust vatrostalni beton mogao se dobiti dodatkom male količine cementa i vode uz korišćenje veoma sitnih materijala kao što su usitnjena glina, kaolin, mikrosilika, mikronizirana glinica, hromit, magnezijum - oksid i forsterit, kao i uz dodatak disperznih agenasa, kao što su disperzna glinica, fosfat, karbonat.

Za razvoj niskocementnih betona veoma je bila važna pojava mikrosilike, kasnije i mikronizirane glinice (čestice do 0,1 μm), koje su u vatrostalnom betonu obezbeđivale takvu raspodelu veličina čestica koja je odgovarala teoretskoj krivoj za optimalno gusto pakovanje čestica. Korišćenje finih reaktivnih punila, mikrosilike i reaktivne glinice, i aditiva imalo je za cilj da se smanji potrebna količina vode za pripremu betona, poboljša tečljivost, obradivost i mehanička svojstva betona [40]. Naime, ultrasitne čestice reaktivne glinice i/ili mikrosilike ispunjavaju prazan prostor u matriksu između zrna agregata, što povećava tečljivost betona, dok je sadržaj cementa mogao da se smanji na 5 - 8 %, samim tim i potrebna količina vode za pripremu betona. Na ovaj način postignuta je veća gustina pakovanja, bolje popunjavanje prostora i smanjenje poroznosti u odnosu na konvencionalne betone (na 1000 °C poroznost

iznosi 8 – 15 %). Dakle, pojavom agregata sa visokim sadržajem Al_2O_3 (pločasta glinica), kalcijum – aluminatnih cementa veće čistoće i submikronskih punila, kao što su mikrosilika i reaktivna glinica, bilo je moguće dobiti niskocementne i ultra niskocementne vatrostralne betone koji su u svom sastavu imali manji sadržaj cementa od konvencionalnih, stoga i manji sadržaj CaO koji predstavlja ključnu komponentu vatrostralnih betona. Naime, manji sadržaj CaO ograničava stvaranje niskotopivih CAS_2 i C_2AS faza u betonu, čime se poboljšavaju mehanička svojstva na visokim temperaturama i koroziona otpornost. Na primer, kalcijum – aluminatni cement koji sadrži 80 % Al_2O_3 u sastavu ima 18 % CaO u obliku kalcijum - aluminatnih faza. Znači, jedini način da se sadržaj CaO u vatrostralnom betonu smanji, samim tim da se poboljšaju svojstva na visokim temperaturama, bio je da se smanji sadržaj CaO u cementu. Sa druge strane, pokušaj da se razvije cement sa 90 % Al_2O_3 i još manjim sadržajem CaO nije imao veći komercijalni uspeh. Treba imati u vidu da smanjenje sadržaja cementa ispod neke granice može dovesti do problema pri ugradnji i nedovoljnog formiranja hidratisanih kalcijum - aluminatnih faza zaslužnih za razvoj sirove čvrstoće betona. Pored punila, ovim betonima se radi postizanja boljih reoloških svojstava i tečljivosti dodaju disperzni agensi/aditivi (deflokulanti). Kao rezultat dobijaju se vatrostralni betoni veće gustine, manje poroznosti i permeabilnosti zbog ekvialsijalne i izuzetno fine morfologije, boljih fizičkih, mehaničkih i termomehaničkih svojstava, veće otpornosti na termošok, koroziju i abraziju. Količina sitne frakcije treba da bude precizno definisana, pošto u većoj količini vodi flokulaciji i stvaranju aglomerata prilikom pripreme betona. Ovi vatrostralni betoni su poznati kao gusti niskocementni betoni. U engleskoj literaturi termin koji se koristi za niskocementne betone je *Low Cement Castables (LCC)* [1,2,5,13,20,21,23-25,31,34,38-43].

Dalji razvoj u oblasti vatrostralnih betona bio je uslovljen stalnim porastom zahteva industrije gvožđa i čelika, a kretao se u smeru poboljšanja disperzije betonske mešavine pomoću aditiva, smanjenju sadržaja cementa do oko 2 %, čime je udeo CaO smanjen do 0,25 – 0,8 %, i stoga sadržaja vode potrebne za pripremu betona. Na ovaj način došlo je do razvoja nove grupe betona tzv. ultra niskocementnih betona. Pomenuto smanjenje sadržaja CaO u betonu imalo je pozitivan uticaj na korozionu otpornost na rastope metala i šljake. U početku, nedostatak ovih betona bio je neprihvatljivo dugo vreme vezivanja, što je danas rešeno korišćenjem različitih akceleratora kao aditiva. Engleska literatura za ultra niskocementne betone koristi termin *Ultra Low Cement Castables (ULCC)* [1,2,25,38].

Važno je istaći da su tiksotropno ponašanje i priroda niskocementnih i ultra niskocementnih betona uslovljeni prisustvom sitnih i ultrasitnih čestica i da zahtevaju da instalaciju prati unutrašnje ili spoljašnje vibriranje. Takođe, treba voditi računa o količini dodate vode i vremenu mešanja potrebnom za postizanje zadovoljavajuće konzistencije. Kod ovih betona količina vode za pripremu nije toliko kritična i striktna, jer predoziranje ili poddoziranje ne utiču negativno na obradivost i upotrebna svojstva betona. Međutim, vreme trajanja mešanja ostaje veoma važan parametar, zbog toga što prekratko vreme mešanja može dovesti do nepotpunog vlaženja mase, loše tečljivosti i nekonzistentnosti betona. Odgovarajućom homogenizacijom obezbeđuje se potpuna hidratacija, odnosno potpuni razvoj hidraulične veze [1,39].

Jedno od prvih otkrića vezanih za niskocementne betone bila je upotreba 3 % gline kao punila. Na ovaj način se sadržaj vode za pripremu betonske mešavine smanjio sa 10 %, koliko se koristi kod konvencionalnih betona, na 6 %, dok se poroznost betona smanjila sa 27 % na 16,9 %, gustina porasla sa 2,60 g/cm³ na 2,85 g/cm³, a došlo je i do poboljšanja svojstava betona na visokim temperaturama.

Velika gustina i mala poroznost čine vatrostalni beton slabo permeabilnim, što tokom zagrevanja može da bude nedostatak. Naime, zagrevanjem dolazi do isparavanja vode i stvaranja vodene pare koja zbog male permeabilnosti teško napušta beton, stvarajući veliki pritisak unutar betona koji može da dovede do pucanja i ljuštenja betona. Zbog toga, gusti vatrostalni betoni zahtevaju precizno definisan režim zagrevanja i prilično dug period sušenja. Ukoliko izuzetno mala permeabilnost gustih vatrostalnih betona pravi problem tokom prvog zagrevanja, moguće ga je rešiti korišćenjem niskotopivih organskih vlakana ili Al praha koji se dodaju betonu tokom pripreme. Na temperaturama oko 150 °C, ove komponente se tope i skupljaju formirajući kanale u matriksu kojima će se vodena para lakše odvoditi iz betona. Na ovaj način se smanjuje verovatnoća da će doći do eksplozivnog pucanja, dok se proces sušenja betona ubrzava [1,21,27,41].

Prednosti niskocementnih u odnosu na konvencionalne vatrostalne betone su: veća gustina, manja poroznost i znatno veća čvrstoća. Usled male poroznosti, niskocementni i ultra niskocementni betoni pokazuju veliku korozionu otpornost, odnosno penetracija tečnog metala i šljake je veoma mala, dok se nagrizanje uglavnom javlja samo na površini. Pored toga, bez obzira na veliku gustinu i malu poroznost, zbog veoma fine strukture pora ovi betoni pokazuju dobru otpornost na termošokove [1,21,41].

Kao što je pomenuto, smanjenje količine cementa i vode potrebne za pripremu betona moguće je uvođenjem sitnih i ultrasitnih čestica mikrosilike i/ili reaktivne glinice. Međutim, isti efekat je moguće je postići i na druge načine, zavisno od sastava vatrostalnog betona. Na primer, jedan deo cementa iz sastava konvencionalnog betona može da se zameni silikatnim jedinjenjem (SILUBIT), koje je u osnovi usitnjeno silikatno brašno ili kijanit sa malom količinom natrijum-fosfata. U tom slučaju će kod betona koji kao agregat ima elektrotopljenu glinicu, 8 % kalcijum - aluminatnog cementa i 4 % SILUBITA, sadržaj vode biti smanjen sa 7 % na 5,3 %. Treba navesti još jedan sastav niskocementnog betona koji kao agregat koristi pločastu glinicu, punila su 15 % SiC i 2 % C (grafita), dok uz 4 % aditiva koji predstavlja alumosilikatno jedinjenje sa elektrolitom (ZUSOSET TH 3), sadržaj vode može da se smanji na 4 %.

U literaturi se mogu naći podaci da se niskocementnim betonima smatraju betoni koji imaju sadržaj cementa 6 – 15 %, a ultra niskocementnim < 6 % [17]. Međutim, postoji i podela prema kojoj kod niskocementnih betona sadržaj cementa iznosi 4 - 8 %, kod ultra niskocementnih 1 - 3 % i kod bezcementnih < 1 % [39]. Danas se niskocementnim betonom smatra vatrostalni beton koji sadrži najviše 5 % kalcijum - aluminatnog cementa, sa sadržajem CaO u opsegu 0 – 1,5 %, dok sadržaj vode treba da bude 4 – 6 %. Savremeni niskocementni betoni imaju sastav koji obezbeđuje gusto pakovanje čestica, veliku gustinu i malu poroznost. Takav sastav podrazumeva korišćenje ultrasitnih čestica, aditiva/deflokulanata i drugih aktivnih prahova, koji imaju ulogu da spreče aglomeraciju čestica i povećaju zeta potencijal oksidnih zrna u betonu, tako smanjujući potrebnu količinu vode za pripremu betona. Moderni niskocementni betoni su pokazali superiornija fizička svojstva (erozija, abrazija, mehaničko i termičko ljuštenje) u poređenju sa ostalim monolitnim ili oblikovanim materijalima sličnog sastava, odnosno sadržaja Al_2O_3 [1]. Razvojem niskocementnih i ultra niskocementnih betona, poslednjih 20 godina postignuta su zadovoljavajuća svojstva i kvaliteta koji su omogućili zamenu odgovarajućih kvaliteta opeka neoblikovanim vatrostalnim betonima [2].

Odabir agregata niskocementnih betona (kalcinisana glina, boksit, elektrotopljena i pločasta glinica) zavisi od zahtevanog sadržaja Al_2O_3 i primene betona. Niskocementni i ultra niskocementni betoni nalaze sledeću primenu: grla torpeda kazana, tandiši kod kontinuirang livenja čelika, srednji deo peći za predgrevanje, peći za peletizaciju, peći za direktnu redukciju, ispusni prstenovi, planetarno rashladno koleno, podizni zatvarači, ispusni prstenovi u pećima za proizvodnju cementa i rafinerijama nafte, u pećima za dobijanje ferosilicijuma i dr. [1].

3.4 Bezcementni vatrostalni betoni

Niskocementni i ultra niskocementni betoni su predstavljali veliki napredak u razvoju monolitnih materijala uopšte. Oni su obezbeđivali duži vek trajanja ozida, lakšu i bržu ugradnju, smanjene troškove korisnicima i sl. Međutim, kod ovih betona kao vezivno sredstvo korišćen je kalcijum - aluminatni cement zbog čega su u betonu, tačnije matriksu, bile prisutne kalcijum - aluminatne faze koje su na visokim temperaturama (1380 – 1450 °C) sa Al_2O_3 iz sitne frakcije agregata i punila, i SiO_2 iz mikrosilike, gradile niskotopiva jedinjenja, *anortit* i *gelenit*, koje su drastično snižavale temperaturu primene. Zbog toga se poslednjih deset godina dosta radilo na razvoju aluminatnih veziva (bez CaO), čime bi se ovi problemi umanjili.

Priprema bezcementnih betona slična je kao kod niskocementnih i ultra niskocementnih. Postoji bitna razlika vezana za duže vreme potrebno za postizanje potpunog "kvašenja" sveže betonske mešavine. Takođe, količina dodate vode ne sme da se poveća više od dozvoljene. Stoga, *in situ* instalacija uglavnom zahteva brzu i efikasnu ugradnju. Da bi se izbegli problemi vezani za vreme mešanja i količinu dodate vode, bezcementni betoni se češće isporučuju kao predliveni oblici nego što se ugrađuju na licu mesta [30].

Nega i sušenje bezcementnih betona veoma su važni i mogu se pratiti termogravimetrijskom analizom. Najveći gubitak vode javlja se na 140 °C, nešto manji na 300 °C, dok u intervalu 250 - 650 °C još uvek postoji mala količina vodene pare, ali ona ne može izazvati pucanje betona. Često je pre vađenja bezcementnih betona iz kalupa potrebno sušenje radi postizanja odgovarajuće čvrstoće sirovog betona.

U sastav bezcementnih betona mogu, pored najčešće korišćenog agregata pločaste glinice, ući i mikrosilika i/ili reaktivna glinica kao punila, dok se kao vezivo koristi aluminatno vezivo, najčešće tzv. alfabond. Dodatak mikrosilike bezcementnim betonima poboljšava čvrstoću iznad temperatura na kojima započinje sinterovanje u odnosu na betone bez mikrosilike, što se može objasniti pojavom faza mulita koje nastaju u reakciji sa reaktivnom glinicom. S obzirom da su bezcementni betoni sa mikrosilikom kao punilom pokazali veoma malu permeabilnost u opsegu 140 - 300 °C, moguće je korišćenje organskih vlakana ili Al praha, kao u slučaju niskocementnih betona male permeabilnosti.

Glavna prednost bezcementnih betona u odnosu na niskocementne i ultra niskocementne je njihova bolja šljako-otpornost i bolja svojstva na visokim temperaturama, kao i sva svojstva u primenama koje ne tolerišu bilo koji sadržaj CaO u vatrostalnim ozidima.

Bezcementni betoni ne pokazuju deformaciju kripom, za razliku od niskocementnih betona bez mikrosilike koji su takođe pokazali dobru otpornost na krip, dok je samo mali dodatak mikrosilike vodio značajnoj deformaciji kripom [44].

Bezcementni betoni imaju najveću primenu u industriji čelika (kazani), gde su pokazali duži vek trajanja i manji stepen erozije ozida dejstvom šljake od betona sa kalcijum - aluminatnim cementom.

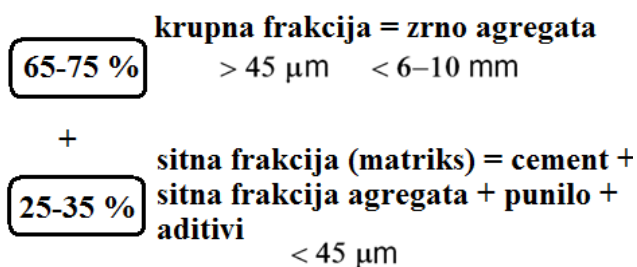
Kod bezcementnih betona kao vezivo se pored alfabonda može koristiti i alumosilikatno jedinjenje sa malim sadržajem fosfata (LITHOFIX AS 85). Korišćenjem 7 % ovog veziva sa aditivom smanjuje se potreban sadržaj vode na 5 % uz obavezno vibriranje pri ugradnji [44].

3.5 Definisane sastava i tehnologija pripreme niskocementnih vatrostalnih betona

Pri definisanju sastava vatrostalnog betona potrebno je uzeti u obzir nekoliko faktora. Prvo, s obzirom da konačnu primenu betona određuje njegov hemijski sastav, shodno tome treba definisati potreban sadržaj i vrste sirovina koje treba upotrebiti, posebno odabir vrste agregata. Drugo, fizička, mehanička i termička svojstva vatrostalnog betona (gustina, porozitet, čvrstoća i termostabilnost) zavise od gustine pakovanja komponenata u betonskoj mešavini. Znači, granulometrijski sastav svih komponenata i njihov udeo moraju biti pažljivo definisani, tako da mogu da obezbede optimalno gusto pakovanje čestica, što direktno utiče na potreban sadržaj cementa i vode za pripremu betona. Razvoj niskocementnih i ultra niskocementnih betona bio je baziran na teorijama i metodama koje obezbeđuju maksimalno gusto pakovanje čestica i najveću kompaktnost betona [1,5]. Treći faktor koji treba uzeti u obzir je potrebna količina vode za pripremu sveže betonske mešavine. Pored sadržaja cementa, udela matriksa i granulometrijskog sastava komponenata sadržaj vode u betonu najviše zavisi od poroznosti samog agregata. Ukoliko se radi o agregatu male poroznosti, kao što su pločasta i elektrotopljena glinica, zahtevani dodatak vode je minimalan, dok kalcinisana glina ili šamot koje predstavljaju prilično porozan agregat zahtevaju maksimalnu količinu vode za pripremu betona. Kod agregata velike poroznosti voda se troši ne samo na hidrataciju cementa, već i na popunjavanje pora agregata. Znači,

što je agregat porozniji potrebna količina vode za pripremu betona je veća. Pored toga, na količinu upotrebljene vode utiču kvalitet i količina kalcijum - aluminatnog cementa; veća količina cementa zahteva veću količinu vode. Količina dodate vode je izuzetno važna, zbog toga što ne samo da obezbeđuje tečljivost, već direktno utiče i na konačna svojstva betona. Prevelika količina cementa i vode vodiće smanjenju čvrstoće i gustine i povećanju poroznosti i skupljanju betona, dok će isuviše mala količina vode proizvoditi šupljine koje će se sažimati i praviti slabiju i porozniju strukturu betona [39]. Takođe, kvalitet i količina cementa imaće uticaj na temperaturu primene vatrostalnog betona [1].

S obzirom da se vatrostalni betoni smatraju kompozitnim materijalom, gde su matriks i agregat povezani vezivnom fazom, granulometrijski sastav mešavine betona grubo se može definisati odnosom krupne i sitne frakcije, slika 7 [17]. Granična veličina čestica između agregata i matriksa je 45 μm , iznad koje se zrno smatra agregatom, a ispod ulazi u sastav matriksa [17,22,32,45,46]. U sastavu matriksa nalaze se sitna frakcija agregata, kalcijum – aluminatni cement, mikrosilika i/ili kalcinisana ili reaktivna glinica (punilo) i aditivi (disperzne glinice). Matriks je najvažniji sastavni deo vatrostalnog betona, tako da razvoj mikrostrukture i reakcije između konstituenata u matriksu imaju najveći uticaj na potrebnu količinu vode za pripremu betonske mešavine, a stoga i na tečljivost, vreme vezivanja, obradivosti svežeg betona, čvrstoću i jačinu betona na sobnoj i visokim temperaturama, kao i na zapreminsku stabilnost i otpornost na habanje na visokim temperaturama [22,45]. Hemijska i fizička priroda komponenata koje čine matriks igraju ključnu ulogu u formiranju vatrostalnog betona. Na primer, samo mala količina SiO_2 u niskocementnom betonu na bazi Al_2O_3 može dosta da umanjí svojstva na visokim temperaturama, tako da kod ovih betona dodatke na bazi SiO_2 treba izbeći za primene $> 1450\text{ }^\circ\text{C}$ [31]. Agregat za pripremu betona se bira u zavisnosti od temperature primene i sredine sa kojom će biti u kontaktu (gasovita i tečna faza metala i/ili šljake).



Slika 7. Granulometrijski sastav vatrostalnih betona [17]

Vatrostalni betoni se mogu ugrađivati izlivanjem ili izlivanjem koje je praćeno vibriranjem, zavisno od toga koja metoda može da obezbedi odgovarajuću tečljivost betonske mešavine. U većini slučajeva, konvencionalni vatrostalni betoni se ugrađuju samoizlivanjem, dok se niskocementni i ultra niskocementni betoni ugrađuju vibriranjem. Moderni niskocementni betoni koji se ugrađuju uz vibriranje, tzv. vibro niskocementni betoni u svom sastavu obično sadrže 25 - 30 % matriksa, dok niskocementni betoni koji se ugrađuju samoizlivanjem, tzv. samoizlivajući niskocementni betoni, treba da sadrže više od 30 % matriksa [1,32]. Radi postizanja dobre konzistencije, tečljivosti i zahtevanih svojstava važno je pridržavati se pravila vezanog za udeo matriksa. Ukoliko je odnos matriksa i agregata optimalan, potrebna količina H₂O za postizanje odgovarajuće tečljivosti betona iznosi 3,6 – 4,6 % za vibro betone, odnosno 4,8 % za samoizlivajuće niskocementne betone.

Razvoj metoda za definisanje optimalnog granulometrijskog sastava i upotreba reaktivnih punila omogućile su smanjenje količine cementa i vode u betonu, dobra reološka svojstva i zahtevanu tečljivost sveže betonske mešavine, dobijanje strukture male poroznosti i velike čvrstoće, što je predstavljalo osnovu razvoja niskocementnih i ultra niskocementnih betona. Međutim, prevelika količina sitnih i ultrasitnih čestica u sistemu vatrostalnih betona vodi stvaranju agregata i flokulaciji sveže betonske mase, tako da njihova količina treba da bude precizno definisana, kao što je ranije naglašeno [5].

Prve teorije koje su se bavile optimalnim pakovanjem čestica, a koje su primenjene na vatrostalne betone predložili su Furnas i Andereg (*Furnas i Andereg*). Furnas je predložio dva sistema: prvi sistem koji ima prekid u granulometrijskom sastavu tzv. diskontinuirana raspodela veličina čestica koja sadrži dve, tri ili četiri različite granulacije komponenata, i drugi sistem koji podrazumeva kontinuiranu raspodelu veličina čestica, gde su prisutne sve frakcije u nekom opsegu veličina čestica. U oba slučaja, cilj je bio da se postigne maksimalno gusto pakovanje čestica, smanjenje difuzionih rastojanja, veliki broj kontakata čestica–čestica i minimalni zahtevi za vodom za dati sastav betona.

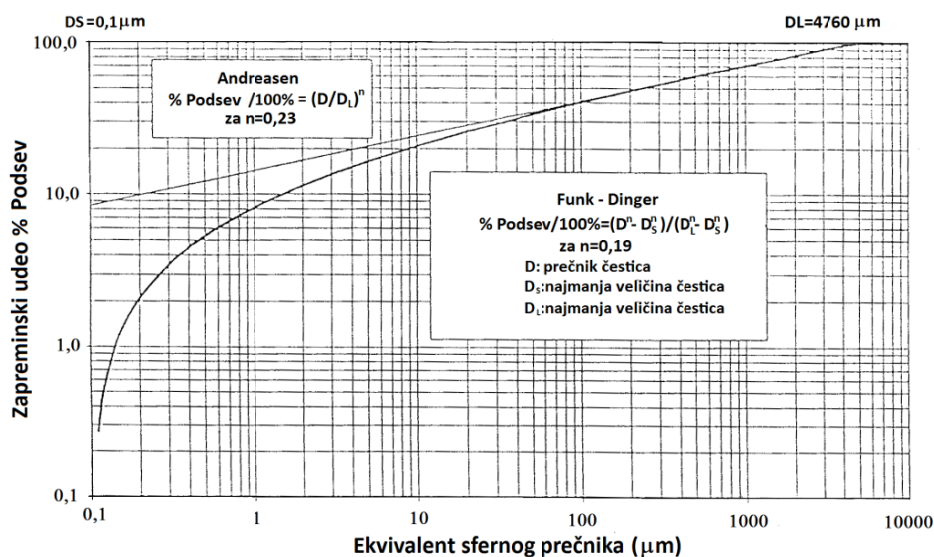
Maksimalno gusto pakovanje i minimalna poroznost postižu se kada raspodela veličina čestica betonske mešavine, od najveće do najmanje, bude definisana što približnije teoretskoj ili idealnoj raspodeli. Funk i Dinger su pokazali da se uvođenjem najmanje veličine čestica u jednačinu za Andreasenovu raspodelu postiže optimalno gusto pakovanje, što se poklapa sa matematičkom formulom Furnasove raspodele, jednačine (1) i (2).

$$\text{Andreassen: } \frac{\text{Podsev (\%)}}{100 \%} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^n \quad (1)$$

$$\text{Funk - Dinger: } \frac{\text{Podsev (\%)}}{100 \%} = \left(\frac{D^n - D_S^n}{D_L^n - D_S^n}\right) \quad (2)$$

gde je: Podsev-kumulativni udeo čestica sitnijih od D; D–prečnik čestice; D_S–najmanja veličina čestice; D_L–najveća većina čestice; n–parametar raspodele veličina čestica.

Andreasenova i Funk – Dingerova raspodela prikazane su na slici 8 [16]. Andreasenova kriva se koristi u slučajevima kontinuirane raspodele čestica [16,29,45,47-50].



Slika 8. Raspodela veličine čestica kojom se postiže maksimalno gusto pakovanje [16]

Optimalno pakovanje komponenata i dobra konzistencija niskocementnih betona, koja treba da ograniči interakciju krupnih čestica, postiže se prema Andreasenovoj krivi raspodele za vrednost parametra $n = 0,2 - 0,33$ i prema Funk - Dingeru za vrednost eksponenta $n = 0,25$ [16,45,49]. Prema ovoj zakonitosti, definisanje sastava betona određuje se podešavanjem masenog udela svake komponente [45].

Za primenu u agresivnim sredinama, neophodna je potpuna optimizacija granulometrijskog sastava i postizanje odgovarajuće reologije betona, što podrazumeva dizajniranje složenih sastava sa 10 ili više komponenata; manje složeni sastavi imaju 6 - 7 komponenata, plus aditive. Pošto je pakovanje čestica ograničeno izgledom površine agregata, često dolazi do formiranja oblasti veće poroznosti na međupovršini matriks - agregat.

Zbijenost i poroznost ove međupovršinske zone zavisi od relativne veličine čestica matriksa i agregata i jačine hemijske veze koju stvaraju cementni hidrati. U idealnom slučaju, beton se može posmatrati kao dvofazni kompozit sastavljen od matriksa koji okružuje skelet sastavljen od zrna krupnijeg agregata. Ovakva struktura indukuje gradijent betona, posebno onih koje se vezuju za protok i penetraciju fluida (poroznost i permeabilnost) [5,49,51-53].

Temperatura primene i svojstva vatrostalnih betona na temperaturi primene određeni su mineralogijom agregata i sitnih frakcija matriksa, raspodelom veličina čestica, čistoćom i čvrstoćom veziva, tako da pomenute parametre treba definisati u odnosu na zahtevana svojstva i temperaturu primene [51].

3.6 Homogenizacija suvih komponenata

Komponente u sastavu niskocementnih vatrostalnih betona su širokog raspona veličina čestica, od nekoliko mm do ispod 1 μm , tako da je homogenizacija, naročito suvih komponenata, veoma važna. Naime, pored toga što suvo mešanje treba da obezbedi homogenost, treba da isključi i svaku mogućnost "gubitka" neke komponente [31,49]. Nehomogenosti unešene u beton u bilo kom stadijumu pripreme, ostaju u materijalu i degradiraju mehanička svojstva i beton uopšte. Stoga, da bi se pripremio beton optimalnih svojstava važno je definisati proceduru pripreme koja će obezbediti homogenost suve mešavine [54].

Suvo mešanje komponenata traje oko 1 minut i izvodi se u planetarnim mešalicama/mikserima: V-tipa, pan mikserima, bubnjastim mešalicama kod nas poznatih kao "pijano bure", planetarnim mešalicama sa lopaticama, mikserima sa dva konusa, spiralnim mešalicama sa jednim konusom i dr.

3.7 Priprema sveže betonske mase

U suhu homogenizovanu mešavinu dodaje se voda. Količina vode za niskocementne i ultra niskocementne betone određuje se tako da vodocementni faktor (w/c) iznosi oko 1. Naime, optimalan sadržaj H_2O koju treba dodati određuje se u zavisnosti od potrebne tečljivosti i reoloških svojstava svežeg betona, koji se određuju iz testa tečljivosti, uz uslov da vodocementni faktor ima vrednost oko 1.

Tečljivost za vibro betone treba da ima vrednost minimalno 80 %, a kod samoizlivajućih 100 % tečljivosti koja se postiže za 30 minuta. Ukoliko je sadržaj vode veći od maksimalno dozvoljenog, može doći do segregacije i stvaranja nehomogene strukture betona. Tečljivost betona određuju dva ključna parametra: specifična površina (BET) i sadržaj Na_2O u reaktivnoj i mikroniziranoj glinici. Ukoliko su vrednosti BET analize i sadržaj Na_2O veće, tečljivost betona će biti manja, vezivanje betona brže i vreme obradivosti kraće. Što se tiče niskocementnih i ultra niskocementnih betona, veliki uticaj na tečljivost imaju i druga svojstva reaktivne i mikronizirane glinice, posebno veličina čestica i kristala. Odabirom i optimizacijom veziva, kalcijum - aluminatnog cementa, i reaktivnih veoma sitnih punila i aditiva moguće je podesiti reološka svojstva betona pri ugradnji. Smatra se da su niskocementni betoni po prirodi pseudo - tiksotropni materijali [1,31,24,29,49].

Homogenizacija sveže betonske mešavine (paste) se izvodi u Hobartovoj mešalici u trajanju od oko 4 minuta za vibro i 5 minuta za samoizlivajuće betone. Dodatkom vode i mešanjem dolazi do veoma brze hidratacije i vezivanja, vatrostalni beton postaje homogeno vlažan, sitne i praškaste frakcije nestaju dok krupne postaju vidljive, dolazi do formiranja peleta prečnika oko 8 mm čija površina u jednom trenutku postaje svetlucava, što označava da je mešavina homogeno vlažna, a proces pripreme završen [31].

Vezivanje betona počinje odmah nakon dodavanja vode stvaranjem hidratiranih kalcijum - aluminatnih faza; nakon pripreme beton sadrži hemijski vezanu i slobodnu vodu. Glavni razlog zbog kog je betone neophodno negovati i sušiti pre upotrebe na visokim temperaturama jeste voda. Naime, prisutna voda može biti uzrok ljuštenja i eksplozivnog pucanja ozida u slučaju prevelike brzine zagrevanja tokom rada agregata [20].

3.8 Izlivanje, nega, sušenje i sinterovanje vatrostalnih betona

Čvrstoća negovanih, sušenih i kasnije pečenih vatrostalnih betona zavisi od [1]:

- ◆ Količine vode potrebne za pripremu betonske mešavine koja obezbeđuje adekvatnu ugradnju sa minimumom strukturnih defekata;
- ◆ Uslova nege od kojih zavisi razvoj hidratiranih faza i postizanje maksimalnog integriteta strukture;
- ◆ Režima prvog zagrevanja.

Nakon pripreme, sveža i gusta betonska mešavina se izliva u kalupe i za vibro betone zajedno sa kalupom vibrira na vibro stolu 30 - 60 s, amplitudom 0,2 – 0,5 mm i $\nu = 50$ Hz, dok je kod samoizlivajućih tečljivost dovoljna tako da nema potrebe za vibriranjem [24].

Nega betona započinje odmah nakon izlivanja u kalupe, prvo u samom kalupu 24 sata, zatim naredna 24 sata ili duže na ambijentalnim uslovima u vlagom zasićenoj atmosferi (90 %) [1]. U prvim satima nege, stadijumu poznatom kao vezivanje, dolazi do niza fizičkih i hemijskih promena u strukturi betona koje vode hidrataciji i stvaranju različitih hidratiranih vezivnih faza odgovornih za otvrdnjavanje i razvoj mehaničke čvrstoće betona sve do postizanja maksimalne "sirove" čvrstoće. Deo vode koji se dodaje za pripremu betona troši se na stvaranje hidratiranih faza (stabilne faze: CAH_{10} i AH_3 (gel)), dok ostatak ostaje slobodan u šuplinama i porama betona. AH_3 faza je vrlo efikasna u ispunjavanju šupljina betona, dok kristali male gustine CAH_{10} faze značajno utiču na poboljšanje mehaničke čvrstoće [17,18,23]. Što se više dodate vode veže u hidratirane faze a manje ostane slobodno, to će mehanička čvrstoća betona biti veća. Betonima se tokom pripreme obično dodaje 25 – 30 % više vode od količine potrebne za hidrataciju cementa, sa ciljem da se obezbedi dobra konzistencija. Pored toga, udeo slobodne vode i vode u hidratiranim fazama zavisice od temperature nege. Takođe, koje hidratirane faze će biti formirane u betonu zavisice od temperature na kojoj se odvija nega betona, što je detaljno opisano u delu koji se bavio hidratacijom cementa [1].

Sušenje gustih vatrostalnih betona podrazumeva tretmane na temperaturama iznad 110 °C, pri kojima prvo dolazi do uklanjanja fizički vezane vode zaostale u porama tzv. slobodne vode i vode vezane u hidratiranim fazama tzv. kristalne vode. Najbolji način za praćenje ponašanja vatrostalnog betona pri sušenju je praćenje promene mase (gubitak) termogravimetrijskom analizom (TGA), sa porastom temperature od sobne do 800 °C. Tokom sušenja dolazi do dehidracije betona tokom koje hidratirane kalcijum - aluminatne faze trpe značajne mikrostrukturne promene, razlažu se putem složenih hemijskih reakcija, što je praćeno promenom poroznosti i skupljanjem betona. Kriva TGA pokazuje dva osnovna pika, pri čemu prvi pik odgovara isparavanju slobodne vode koja se nalazi u prostoru otvorenih pora od sobne temperature do 100 °C, dok se drugi pik javlja u opsegu od 100 °C do 250 – 350 °C i odgovara klučanju slobodne vode, razlaganju i dehidraciji značajnog udela hidratiranih vezivnih faza (gubljenje hemijski vezane vode). Nakon sušenja na 105 - 110 °C u

trajanju od 24 sata, iz betona se odvodi sva fizički vezana voda, dok se konverzija metastabilnih faza u stabilan kubni hidrat C_3AH_6 i kristalnu AH_3 fazu završava, što je praćeno povećanjem pritiska čvrstoće [17]. Preciznije, u intervalu 100 - 150 °C, prvo dolazi do transformacije CAH_{10} u C_2AH_8 , zatim u C_3AH_6 . Na temperaturama 150 - 200 °C preostala količina faze C_2AH_8 se transformiše u C_3AH_6 . Gubitak vode posle drugog pika u temperaturnom opsegu 250 – 600 °C vezuje se za završne stadijume dehidracije vezivnih faza. Sistem (beton) prvo napušta voda iz faze koja ima najmanji broj molekula vode, zatim sa porastom temperature beton napušta i voda iz faza sa većim brojem molekula H_2O , tako da voda iz C_3AH_6 poslednja napušta beton. Faza AH_3 prvo gubi dva molekula vode u intervalu 200 - 250 °C gradeći fazu AH , dok se iznad 250 °C gubi i treći molekul vode. Hidratizovana faza C_3AH_6 iznad 280 °C prvo oslobađa osnovne molekule vode gradeći fazu CH , dok na višim temperaturama gubi i preostale molekule. AH i CH faze gube svoje poslednje molekule vode na 400 - 420 °C, odnosno 500 - 600 °C gradeći faze A i C , koje daljim porastom temperature, između 600 °C i 1000 °C, reaguju međusobno i sa $C_{12}A_7$, formirajući fazu CA . Tokom sinterovanja u intervalu 1000 - 1400 °C, CA faza reaguje sa A do CA_2 i konačno iznad 1400 °C do CA_6 , koja predstavlja fazu najveće vatrostalnosti [18,20,24,25,27,29,55,56].

Faze prisutne u vatrostalnom betonu koji u svom sastavu ima pločastu glinicu i 20 % kalcijum - aluminatnog cementa, tokom hidratacije, nege, dehidracije i zagrevanja tj. sinterovanja prikazane su u tabeli 6 [1].

Tabela 6. Fazni sastav visokoaluminatnog vatrostalnog betona na različitim temperaturama [1]

Temperatura, °C	Faze
0-20	AH_3 -gel, CAH_{10} , CA (anhidrat)
20-40	AH_3 , C_2AH_8 , C_3AH_x ($x=8-12$), C_3AH_6
40-60	AH_3 , C_2AH_8 , C_3AH_x ($x=8-12$), C_3AH_6
60-100	AH_3 , C_3AH_x ($x=8-12$), C_3AH_6
100-350	AH_3 , C_3AH_x ($x=8-12$), C_3AH_6
600-1350	A , CA , CA_2
1400-1650	CA_6

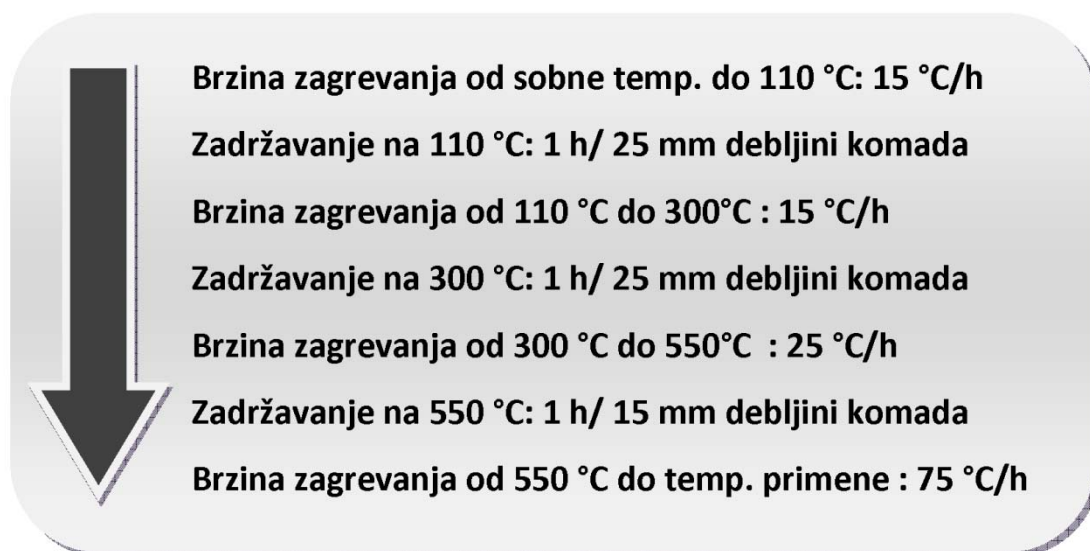
Može se reći da prvo zagrevanje (tempovanje) predstavlja kritičan korak u pripremi vatrostalnih betona, dok pravilno izabranim režimom prvog zagrevanja i vremena sušenja, rizici od pucanja usled stvaranja pritiska u porama mogu da se minimiziraju [18,20,24,25,27,29,55,56].

Treba napomenuti da tokom nege na ambijentalnim uslovima ne može doći do stvaranja pritiska unutar pora betona. Međutim, tokom sušenja vodena para nastala isparavanjem fizički vezane vode i razlaganjem hidratisanih kalcijum - aluminatnih faza može da stvori veliki pritisak unutar materijala izazivajući mehaničko oštećenje, eksplozivno pucanje ili ljuštenje. Ovakvu situaciju mogu da pogoršaju mala permeabilnost i niska mehanička čvrstoća betona ili u slučajevima kada je režim prvog zagrevanja isuviše kratak [17,18,23]. Betoni sa malim sadržajem cementa (niskocementni i ultra niskocementni) poznati su kao gusti vatrostalni betoni male poroznosti (~ 7 % otvorene poroznosti). Naime, ukoliko je brzina kojom se vodena para stvara unutar betona veća od brzine kojom se odvodi iz strukture (zbog male otvorene poroznosti sporo napušta beton), dolazi do stvaranja pritiska unutar betona koji kada dostigne maksimalnu vrednost savojne čvrstoće vodi eksplozivnom pucanju komada [25,52]. Zbog toga je potrebno obratiti posebnu pažnju na negu, sušenje i režim prvog zagrevanja [18,27,49].

Odvođenje slobodne vode iz mreže pora i vode nastale razlaganjem hidratisanih faza se odvija mehanizmima prenosa mase i toplote. Voda se kroz materijal prenosi u tečnom i gasovitom obliku, dok su isparavanje i dehidracija osnovne fazne promene koje se dešavaju tokom sušenja betona [20,55]. Odvođenje vode se najvećim delom odvija kroz mrežu međupovršinskih pora nastalih na granici matriks – agregat, a samo delimično kroz matriks.

Mnoga istraživanja koja su se bavila vezom između temperature nege i pucanja vatrostalnih betona tokom prvog zagrevanja pokazala su sledeće: uzorci negovani na temperaturama < 15 °C pucaće na svim temperaturama zagrevanja, dok porastom temperature nege > 20 °C smanjuje se verovatnoća da će doći do pucanja i raste temperatura na kojoj može doći do pucanja. Granična temperatura nege ispod koje dolazi do sigurnog pucanja betona prilikom zagrevanja zavisi od sastava betona, dok je trend sličan kod svih. U svakom slučaju, temperatura nege betona ne bi trebalo da bude < 21 °C, dok je najbolje da bude u opsegu 30 – 40 °C. Pored sastava, na graničnu temperaturu nege utiče permeabilnost betona, tako što raste sa porastom permeabilnosti. Kao što je ranije navedeno, povećanje permeabilnosti betona je moguće postići dodatkom niskotopivih organskih vlakna ili metalnih prahova (Al) [1,27,57].

Šema prvog zagrevanja koja treba da obezbedi da ne dođe do pucanja betona prikazana je na slici 9 [1].



Slika 9. Predlog režima prvog zagrevanja i sušenja vatrostalnih betona [1]

Mnoga svojstva betona koja se tokom sušenja menjaju vezana su za promenu fizičkih svojstava matriksa. Poroznost zagrevanjem do 600 °C opada, što delimično može biti povezano sa promenama u kristalnoj strukturi i gustinama prisutnih hidrata, naročito CAH_{10} ($1,7 \text{ g/cm}^3$) i C_2AH_8 ($1,95 \text{ g/cm}^3$) koji brzo konvertuju iznad 110 °C u C_3AH_6 ($2,52 \text{ g/cm}^3$). Transformacijom CAH_{10} u C_3AH_6 fazu dolazi da smanjenja zapremine za 43 %. Tokom sušenja na "srednjim" temperaturama, u međuperiodu između prekida hidraulične veze i stvaranja keramičke, čvrstoća opada zbog slabljenja hemijskih veza između čestica matriksa i dehidratacije faza koje "sirovom" betonu daju čvrstoću. Pad čvrstoće se javlja do 800 °C, što se podudara sa temperaturama razlaganja AH i CH faza u kom je beton slabo porozan. Znači, tokom sušenja i dehidratacije dolazi do skupljanja materijala i struktura postaje gušća. Na primer, AH_3 faza ima gustinu skoro $2,42 \text{ g/cm}^3$; ona nakon dehidratacije prelazi u aluminu gustine $3,97 \text{ g/cm}^3$, koja se smatra skoro savršenim kristalom; ova transformacija praćena je smanjenjem zapremine. Zapreminske promene koje su posledica razgradnje hidrata stvaraju naprezanja u materijalu. Svaka temperaturska promena takođe stvara naprezanja, koja zajedno sa naprezanjima nastalim usled zapreminskog skupljanja i naprezanjima koje stvara vodena para može izazvati oštećenja [29,40,58].

3.9 Sinterovanje vatrostalnih betona

3.9.1 Teorija i definicije procesa sinterovanja

Siguran znak da je došlo do sinterovanja je smanjenje zapremine sinterovanog uzorka, odnosno skupljanje materijala, smanjenje poroznosti i povećanje prividne gustine. Obavezna prateća pojava sinterovanja jeste povećanje čvrstoće, koje je posledica povećanog međučestičnog kontakta, rekristalizacije i stvaranja keramičke veze. U toku sinterovanja dolazi do: promene dimenzija tela, promene oblika i veličina pora, rasta kristala, faznih i polimorfni promena, nove prostorne preraspodele faza, pojave novih faza, smanjenja koncentracije defekata, itd. Svi nabrojani procesi zavise od temperature, temperaturnog gradijenta i brzine porasta temperature, koncentracije faza, atmosfere u peći, itd. [40,59-62].

Proces sinterovanja javlja se podjednako u oblikovanim (prefabrikovanim betonskim elementima) i neoblikovanim (beton koji se ugrađuje u agregat i sinteruje tek po njegovom puštanju u pogon) vatrostalnim materijalima. U svakom slučaju vatrostalni beton je udaljen od ravnotežnog stanja po gotovo svim parametrima i kao sistem poseduje veću slobodnu energiju, kako površinsku tako i unutrašnju. Sinterovanje, kao proces, uvek teče u pravcu približavanja sistema ravnotežnom stanju.

Sa fizičko - hemijskog stanovišta, sinterovanje predstavlja spontani proces smanjenja slobodne energije materijala pri zagrevanju, što znači da se kao pokretačka sila sinterovanja javlja slobodna energija čestica. U tehnološkom smislu, sinterovanje se može iskazati preko koeficijenta sinterovanja (K_{sint}) [62].

$$K_{sint} = \frac{C_1(P_1 - P_2)}{P_1} + \frac{C_2(F_2 - F_1)}{F_1} \quad (3)$$

gde su: $\frac{(P_1 - P_2)}{P_1}$ – relativna promena poroznosti; $\frac{(F_2 - F_1)}{F_1}$ – relativno povećanje čvrstoće;

C_1 i C_2 – koeficijenti.

U procesu sinterovanja važnu ulogu imaju sastav i granulacija polaznog materijala. Na primer, ukoliko je uzorak istog sastava pripremljen sa komponentama čija je granulacija ispod 20 μm i čiji je porozitet 35 - 40 %, intenzivnije i brže sinteruje nego u slučaju zrnastog sastava veličine čestica 1 - 2 mm čiji je porozitet 15 %.

Najvažnije pitanje u teoriji sinterovanja je definisanje temperature sinterovanja. Kod većine materijala sinterovanje teče u temperaturnim intervalima u toku kojih poroznost na početku opada, a zatim ponovo raste. Osim toga, brzina sinterovanja u početnim intervalima je relativno mala, da bi se kasnije proces ubrzao. Za temperaturu sinterovanja obično se usvaja aproksimativna tačka pregiba na dijagramu promene relativne poroznosti sa temperaturom sinterovanja uzorka [62].

$$\varepsilon_{\text{rel}} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (4)$$

gde su: ε_1 i ε_2 - poroziteti uzorka pre i posle sinterovanja.

Temperatura sinterovanja u tehnologiji vatrostralnog materijala i betona ne može se sa sigurnošću odrediti zbog toga što zavisi od mnogo faktora uključujući faktore sredine u kojoj se proces izvodi. U zavisnosti od sastava vatrostralnog materijala sinterovanje može biti u: čvrstoj, tečnoj i čvrsto - tečnoj fazi. Kod vatrostralnih betona najčešće se odvija čvrsto fazno sinterovanje. Prvu pretpostavku o sinterovanju kao procesu koji se zasniva na teoriji viskoznog kretanja ustanovio je pre oko 40 godina J. Frenkel. Nakon toga, L. Pines je proces objasnio preko difuzionog mehanizma čvrstih tela. Na osnovu ideja Frenkela i Pinesa, naučnici su dalje razvijali teorijska i praktična razmatranja procesa sinterovanja [59-62].

Procesi od najvećeg značaja za sinterovanje su: kapilarnost (kapilarne sile) i procesi koji se odigravaju na graničnim površinama. Proces sinterovanja u čvrstoj fazi može se objasniti difuzionim mehanizmom prenosa mase. Naime, raspored i količina praznina u kristalnoj rešetci (defekti kristala), u blizini zakrivljenih površina, predstavlja gradijent koncentracije defekata, koji se javlja usled difuzije atoma i jona u rešetci. Difuzijom dolazi do premeštanja čestica koje popunjavaju pore i praznine. Dakle, sinterovanje je funkcija popunjavanja pora materijom, a posledica je difuzije defekata prisutnih u kristalu.

3.9.2 Stadijumi sinterovanja

U toku sinterovanja, najveće promene uočavaju se kod pora: menja se oblik, pore prelaze u kanale, menja se veličina pora. S obzirom na to, postoje tri stadijuma sinterovanja [59]:

1. Prvi stadijum – čestice dolaze u dodir, ali zadržavaju strukturnu individualnost, nema znatne promene gustine i dalje je prisutna otvorena poroznost;
2. Drugi stadijum – čestice počinju da se sabijaju, dolazi do skupljanja, pore se zaokružuju i zatvaraju, čestice gube individualnost;
3. Treći stadijum – u sistemu se formiraju zatvorene, izolovane pore, udaljene jedne od drugih, između kojih nema međudejstva, dok zrna počinju da rastu.

U određenim uslovima može da se pojavi i četvrti stadijum, kada pore nestaju i formira se homogeni materijal, ne uvek i ne kod svih materijala. Stadijumi ne moraju da se odvijaju sukcesivno, dešava se i da teku paralelno.

3.9.3 Mehanizmi sinterovanja

Pokretačka sila densifikacije pri sinterovanju je težnja ka smanjenju velike površinske energije sistema, što je posledica velike specifične površine materijala. Povezivanjem čestica smanjuje se ukupna razvijenost površine (smanjuje se granična površina između tečne i gasovite faze) i nastaje međupovršina čvrsto-čvrsto koja ima manju površinsku energiju [60].

Iako je pokretačka sila za sve sisteme ista, mehanizmi sinterovanja se razlikuju zavisno od prenosa mase. Najčešći mehanizmi su: (1) isparavanje – kondenzacija; (2) sinterovanje u čvrstoj fazi: površinska difuzija, difuzija duž granice zrna, zapreminska difuzija; (3) sinterovanje u prisustvu tečne faze; (4) sinterovanje pod pritiskom.

U slučaju mehanizma *isparavanje – kondenzacija*, prenos mase se odvija usled razlike napona pare čvrste faze u različitim delovima sistema. Između dve čestice koje se sinteruju obrazuje se kontakt u vidu „vrata“ koji ima konkavnu površinu, dok čestice koje se sinteruju imaju konveksnu površinu. Usled razlike napona pare na konveksnoj i konkavnoj površini, materija isparava sa površine čestice, prenosi se kroz gasnu fazu i kondenzuje na vratu. Na taj način se povećava kontakt između čestica, ali se ne smanjuje njihovo međusobno rastojanje. Dakle, menja se oblik pora, ali ne i veličina. Ovaj mehanizam ne doprinosi skupljanju [63].

U slučaju *sinterovanja u prisustvu čvrste faze* koje se odvija procesom difuzije materije u čvrstom stanju, dolazi do prenosa mase zahvaljujući razlici koncentracija vakancija (defekata, atomskih praznina) na konveksnoj i konkavnoj površini. Koncentracija vakancija je

veća na konkavnoj površini, a konkavni oblik ima vrat koji se formira između čestica koje sinteruju. Dakle, vakancije se kreću iz oblasti vrata prema površini čestica, a to odgovara difuziji materije u suprotnom smeru, tj. od površine čestica u oblast vrata. Zavisno od načina difuzije, postoji nekoliko podmehanizama. Ako se materija kreće sa površine zrna ka vratu reč je o površinskoj difuziji, a ako difunduje kroz zapreminu zrna prema vratu reč je o zapreminskoj difuziji. Postoji i slučaj kada se materija prenosi iz granice zrna u vrat i tada je u pitanju difuzija duž granice zrna. U slučaju zapreminske difuzije i difuzije duž granice zrna dolazi do realnog približavanja zrna što obezbeđuje makroskopski efekat skupljanja proizvoda koji se sinteruje, dok površinska difuzija ne doprinosi skupljanju proizvoda već samo povećanju stepena ostvarenog kontakta čestica. Ako u materijalu koji sinteruje postoje dislokacije, tada dolazi do difuzije materije iz dislokacije u površinu vrata, odnosno šupljina koje se nalaze u vratu u dislokaciji. Princip je isti kao kod zapreminske difuzije.

Sinterovanje u prisustvu tečne faze se odvija zahvaljujući kapilarnim silama kojima se masa prenosi, ubrzava densifikacija i popunjavaju pore. Mehanizam je sličan prethodnom, dok je jedina razlika što se prilikom približavanja zrna ne formira vrat od čvrste već od tečne faze.

U slučaju *sinterovanja pod pritiskom*, tzv. toplog presovanja javlja se viskozni i plastični tok, gde makroskopski grupe atoma bivaju prenošene puzanjem – plastičnim deformacijama nastalim dejstvom opterećenja. Kod vatrostalnih betona ovaj mehanizam sinterovanja nije zastupljen.

3.9.4 Promena dimenzija pora i zrna u toku sinterovanja

U toku sinterovanja, dimenzije pora i zrna se menjaju na sledeći način: sa povećanjem kontakata između zrna pore se sferoidizuju i raspoređuju na granicama zrna, a zatim poprimaju cilindričnu formu. Pore su na početku povezane u mrežu otvorenih „kanala“. Cilindrične pore se „lome“ formirajući zatvorene pore. Otvorena poroznost jako dugo opstaje u materijalu, čak i pri sabijenosti od oko 85 % teorijske gustine. Tek kada je sabijenost materijala oko 95 % teorijske gustine, otvorena poroznost biva zamenjena zatvorenom. Prelaz otvorene poroznosti u zatvorenu ne zavisi toliko od materije i početne poroznosti, koliko od geometrijskih promena zrna [59-62].

Krajnji stadijum sinterovanja karakteriše rast zrna i ukрупnjavanje mikrostrukture, tako što veća zrna rastu na račun manjih dok se broj zrna pri tome smanjuje. Ukрупnjavanje zrna se dešava tako što se granica zrna praktično "kreće", pri čemu dolazi do procesa difuzije atoma kroz pomenutu granicu, iz jednog zrna u drugo zrno. Taj proces je funkcija temperature i koeficijenta difuzije atoma. Tokom rasta zrna naročitu pažnju treba obratiti na inkluzije, koje su u ovom slučaju gotovo uvek pore. Pore nekada ne mogu da prate brzinu kretanja granice zrna i usled premeštanja atoma, same menjaju mesto. O tome se mora voditi računa ako želimo da postignemo gustinu materijala blisku teorijskoj. Najgori slučaj je kada pora ostane zarobljena unutar zrna. Takva pora se kasnije teško može ukloniti.

Sekundarna rekristalizacija ili diskontinuirani rast je još jedna negativna pojava tokom sinterovanja. Sastoji se u naglom porastu broja sitnih zrna na račun krupnih ili zrna jednake veličine. Dešava se kad je kontinuiran rast zrna sprečen prisustvom nečistoća, neželjene faze ili porama. Sekundarna rekristalizacija nepovoljno utiče na mehanička svojstva jer se duž granica velikih zrna mogu javiti velika naprezanja koja su uzrok nastanka pukotina.

Dakle, poroznost se može menjati na tri načina: (1) zatvaranjem izdvojenih pora i smanjenjem njihove zapremine, što je praćeno skupljanjem uzorka i povećanjem prividne gustine, što se smatra standardnim procesom sinterovanja; (2) smanjenjem ukupne površine pora na račun njihovog ukрупnjavanja, ali bez promene njihove zapremine, što je koalescencija ili unutrašnje sinterovanje; (3) smanjenjem ukupne površine granica između zrna kao posledice rasta krupnih zrna na račun sitnijih, što je proces rekristalizacije i odvija se kod sitne poroznosti, u završnom stadijumu sinterovanja [59-62].

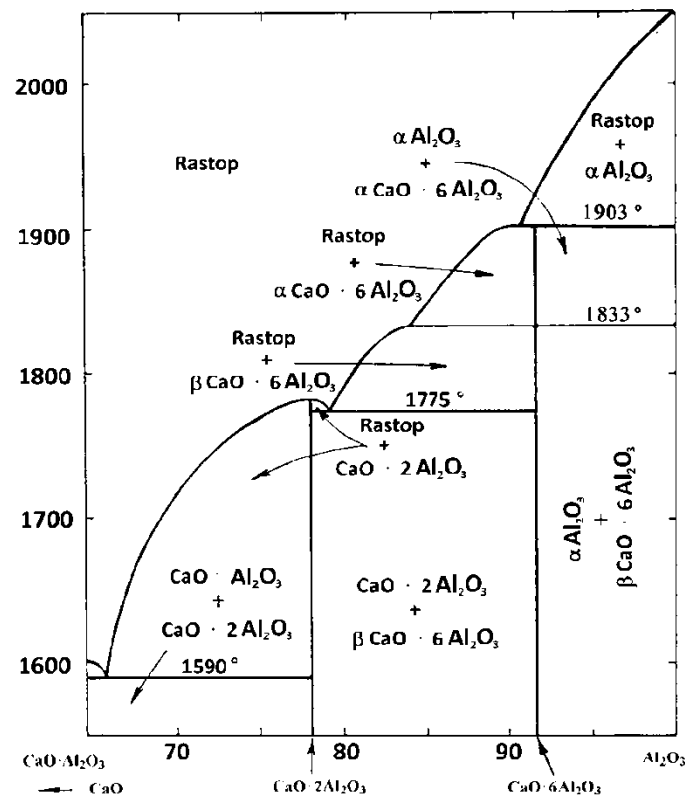
3.9.5 Sinterovanje niskocementnih i ultra niskocementnih betona

Efekte sinterovanja vatrostalnih betona ogledaju se u promeni poroznosti i obliku pora. Generalno, sinterovanje izaziva densifikaciju i zapreminske promene u matriksu. Sa druge strane, skelet koji čine zrna agregata (pločaste glinice) blago je reaktivan i tokom sinterovanja trpi reverzibilno termičko širenje. Međutim, tokom zagrevanja dolazi do istovremene densifikacije matriksa i povratnog širenja agregata, što nakon hlađenja može rezultovati daljim razdvajanjem granica između matriksa i agregata, dok se na mestu razdvajanja stvaraju pore koje povećavaju permeabilnost i poroznost betona. Veličina pora raste zagrevanjem betona od 1300 °C do 1600 °C, što ukazuje da je došlo do smanjenja udela malih pora unutar matriksa i pojave većih pora nastalih sjedinjavanjem manjih pora u matriksu i/ili razdvajanjem međupovršine matriks - agregat [52].

Na temperaturama iznad 800 °C počinje sinterovanje, dolazi do međusobne difuzije atoma i jona između komponenata i razvoja energetski stabilne strukture, odnosno do stvaranja keramičke veze između matriksa i agregata. Sinterovanje između vezivnih komponenata matriksa i agregata se odvija sve dok se prema binarnom sistemu CaO - Al₂O₃ u konačnom sastavu ne nađu faze A i CA₆, obe visoko vatrostalne i slabo reaktivne, odgovorne za visoke vrednosti mehaničke čvrstoće. CA₆ je visoko vatrostalna vezivna faza koja nema osobinu da hidratiše i koja se stvara sinterovanjem u čvrstoj fazi. Stoga, ne može se tvrditi da će bilo koji sadržaj CaO u vatrostalnom betonu voditi slabljenju strukture betona, tačnije stvaranje CA₆ faze je u velikoj meri razlog postizanja velike čvrstoće betona na visokim temperaturama. CA₆ faza ima odlična termička svojstva iznad 1850 °C, veliku otpornost na termošok, termičko širenje i čvrstoću loma (K_{IC}) slične kao kod glinice, srednje vrednosti savojne čvrstoće (zbog anizotropnog rasta zrna), stabilnost u redukcionoj atmosferi i drugo [63]. Ukoliko u sastav nisko i ultra niskocementnih betona ulazi mikrosilika, ona će na visokima temperaturama reagovati sa sitnom frakcijom glinice gradeći mulitnu fazu koja na temperaturama do 1300 °C poboljšava termomehanička svojstva betona [16,17,24,58], dok iznad ove temperature dolazi do topljenja niskotopivih faza i smanjenja mehaničke čvrstoće vatrostalnih betona; stoga, primena mikrosilike ima ograničene mogućnosti [34,35].

Fazni dijagram stanja CaO - Al₂O₃ zavisno od temperature sinterovanja prikazan je na slici 10 [15]. Kod niskocementnih i ultra niskocementnih betona treba razlikovati sinterovanje u čvrstoj fazi (*dry sintering*) i sinterovanje u prisustvu tečne faze (*wet sintering*), kao i sinterovanje jednokomponentnih i višekomponentnih sistema [17]. Sinterovanje u čvrstoj fazi zasniva se na težnji sistema da dostigne ravnotežno stanje najniže energije, što se postiže procesom difuzije. Sinterovanje u prisustvu tečne faze podrazumeva topljenje u zoni kontakta zrna, odnosno na granici zrna, čime se postiže efekat lepljenja između čestica. Ovaj način sinterovanja se postiže na dva načina: dostizanjem temperature topljenja čestica praha ili u slučaju kada dva minerala/čestice različite hemije dostignu eutektičku tačku topljenja na granici zrna. Materijali kod kojih se dešava sinterovanje u prisustvu tečne faze, kao što su šamotni proizvodi, pokazuju veliku čvrstoću na sobnoj temperaturi tzv. "sirovu" čvrstoću, dok na temperaturama eksploatacije pokazuju nižu vrednost čvrstoće i manju otpornost na krip [17].

Kod jednokomponentnih sistema, rastom svih čestica u jedan veliki kristal nastaje monokristal. Kod višekomponentnih sistema, sinterovanje podrazumeva stvaranje novih minerala koji predstavljaju energetski najniže stanje minerala polaznih komponenata. Na ovaj način mogu nastati minerali više temperature topljenja od temperature topljenja pojedinačnih komponenata, kao što su CA_6 ili S_2A_3 (*mulit*).



Slika 10. Dijagram stanja CaO - Al₂O₃ [15]

Brzina zagrevanja pri sinterovanju zavisi od debljine ozida betona i treba da obezbedi da dehidratirane faze reaguju sa agregatom gradeći keramičku vezu [17]. Kada je temperatura nege između 21 °C i 35 °C, brzina zagrevanja tokom kasnijeg pečenja zavisice od debljine ozida, što je prikazano u tabeli 7 [1].

Tabela 7. Maksimalna brzina zagrevanja prilikom pečenja vatrostalnog betona [1]

Presek uzorka (mm)	Maks. brzina zagrevanja (°C/h)
114 x 76	38
114 x 65	38
51 x 51	150
25 x 25	370

3.10 Primena niskocementnog i ultra niskocementnog betona

Temperatura primene betona na bazi kalcijum - aluminatnog cementa je 1700 °C, a betona na bazi aluminatnog cementa 1400 °C. Razvojem niskocementnih i ultra niskocementnih betona značajno se povećao obim primene, čak i u slučajevima kod kojih je jedino rešenje bio ozid od vatrostalnih opeka. Rešenja koja su nekad uključivala tradicionalnu primenu monolitnih vatrostalnih materijala, zamenili su novi niskocementni betoni zbog mnogobrojnih prednosti i boljih svojstava. Prednosti u odnosu na oblikovane vatrostalne proizvode prvenstveno su ekonomske prirode (niža cena proizvodnje i primene), jednostavna primena u kompleksnim oblicima i teško pristupačnim delovima ozida. Pod boljim svojstvima podrazumevaju se mala poroznost, velika gustina, izuzetno velika čvrstoća, otpornost na koroziju i eroziju, otpornost na termošok i velika otpornost na dejstvo šljake.

Primene niskocementnih i ultra niskocementnih betona su u poslednje vreme brojne, u skoro svim oblastima industrije, počevši od metalne (industrija gvožđa i čelika), cementne, hemijske, petrohemijske, nuklearne, kod insineratora ugljovodoničnog otpada, termoelektrana, i dr. Vatrostalne betone je moguće koristiti i za reparaciju oštećenog vatrostalnog ozida [1,34,42,64].

Niskocementni i ultra niskocementni betoni se koriste na dva načina: materijal može direktno da se ugrađuje na licu mesta, *in situ*, ili kao gotovi predfabrikovani delovi koji se tempuju na 400 – 600 °C [32].

U industriji gvožđa i čelika izuzetno važnu ulogu ima primena niskocementnih betona [5]. Dalje u tekstu biće prikazane neke od najvažnijih primena niskocementnih betona.

Koksne peći: Ozid vrata za zatvaranje koksnihi peći godinama se izrađivao na bazi topljene silike. Tokom rada, ozid je često bio oštećen usled udara i penetracije koksa, tako da je dolazilo do ljuštenja ozida. U ovom slučaju, ozid od niskocementnog betona sa 50 % Al_2O_3 se pokazao kao odlično rešenje. Ne samo da je cena ovakvog ozida bila manja, već je u velikoj meri smanjena penetracija koksa, a vek trajanja ozida se produžio. Niskocementni beton na bazi topljene silike se pokazao kao dobar u predoblikovanoj formi za popravku ozida dimnjaka koksnihi peći [1].

Visoka peć – livenje gvožđa: Ultra niskocementni betoni na bazi $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ i $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ imaju važnu ulogu kod ozida korita, duvnica i odvoda gvožđa i šljake iz visokih peći. U ovom slučaju najvažniji zahtev je otpornost ozida na dejstvo šljake i eroziju, tako da sadržaj CaO u betonu mora da bude ispod 0,2 – 0,5 %. Najčešće se primenjuju gotovi delovi (predoblikovani), mada se uspešno ugrađuju i *in situ*. Optimizacija sastava, granulometrijski sastav komponenata, optimalni sadržaj karbida i odabir kvaliteta i količine grafita imaju veoma važnu ulogu u definisanju betona. Pored toga, posebnu pažnju kod ozida visoke peći treba posvetiti sušenju ugrađenog ultra niskocementnog betona da bi se izbeglo ljuštenje i pucanje. Kao što je pomenuto, ovaj problem je moguće eliminasti ili ublažiti dodavanjem metalnih prahova (najčešće Al-prah) i/ili organskih vlakana. Dodatak praha metala i/ili organskih vlakana funkcionišu na principu skupljanja i topljenja tokom sušenja, čime je proces sušenja olakšan. Međutim, na ovaj način nije moguće rešiti problem koji se javlja kod sušenja veoma gustih betona, tako da je pored pomenutih, moguće još jedno rešenje, postavljanje cevčica za stvaranje oduška, odnosno za odvođenje oslobođene vodene pare [1,32].

Elektropeći: U električnim pećima delimično se koriste kao predoblikovani elementi i gotovi delovi. Koriste se za ozid centralne zone prolaska elektroda u poklopcu peći i za žljebove elektropeći.

Ispusti pod nagibom: Niskocementni i ultra niskocementni betoni se veoma uspešno koriste kod ispusta pod nagibom, s tim da se konstrukcija blizu poklopca uradi veoma pažljivo da ne bi došlo do pucanja. Površina koja je u najvećoj meri direktno izložena istopljenom metalu i šljaci može se zakrpati više puta sa ciljem da se postigne duži vek trajanja vatrostralnog betona [1].

Čelični kazani: Niskocementni betoni se godinama koriste za ozide kazana u industriji čelika, naročito u Japanu i Evropi, dok je primena u SAD mnogo manje prihvaćena zbog složenog procesa sušenja čime se produžava vreme predviđeno za reparaciju. Pod kazana i bočnih strana, kao i zatvarači jama, sa ili bez poroznog čepa, uglavnom se u celom svetu prave od predoblikovanih niskocementnih betona. Niskocementni betoni različitih sastava se u savremenim kazanskim pećima koriste za pravljenje koplja za prodivavanje gasova [1,32].

Tandiši kod kontinuiranog livenja čelika: Poslednjih nekoliko godina, niskocementni betoni imaju primenu za izradu ozida tandiša kod kontinuiranog livenja čelika, kao potpora ozidu. Zavisno od broja ciklusa zagrevanja po sekvencama u tandišu, podrška ozidu će imati vek trajanja koji može varirati od 300 – 2000 ciklusa po instalaciji, uz povremene reparacije. Predliveni oblici mogu se koristiti za delove za kontrolu tečenja, kao što su umetci, nasipi, brane i odbojnici. Takođe, poklopci tandiša se prave od niskocementnih betona [1,32]. Koplja za uduvavanje gasova, kao i injekciona koplja za odsumporavanje čelika prave se od niskocementnih betona i predstavljaju kombinaciju čelika i vatrostalnog materijala; dodaju se čelična vlakna da bi se poboljšala otpornost na temperaturne promene.

Industrija aluminijuma: Niskocementni betoni se koriste za ozid dna i bočnih zidova koji su u direktnom kontaktu sa istopljenim metalom. Korišćenjem određenih hemijskih aditiva, može se dobiti niskocementni beton kod kog se površina koja je u direktnom kontaktu sa istopljenim metalom – aluminijumom, ne kvasi, a metal ne prodire u njega. Primenjuje se kod ozida korita, primarnih i sekundarnih korita za transport istopljenog metala i za izradu filterskih korpi [1]. Industrija aluminijuma postavlja zahteve slične hemijskoj i petrohemijskoj industriji, vezano za čvrstoću, otpornost na abraziju i hemijsku stabilnost na srednjim temperaturama (800 - 1200 °C), na kojima se ne odvija jak proces sinterovanja. U ovim slučajevima u poslednje vreme se često kao agregat koristi kalcijum heksa-aluminat koji ima izuzetnu vatrostalnost, malu kvašljivost i veliku stabilnost na visokim temperaturama, što je neophodno u industriji aluminijuma.

Industrija bakra: Različiti sastavi niskocementnih betona uključujući aluminatno – spinelne betone mogu da se koriste kod različitih delova peći za topljenje bakra [1].

Industrija prerade ugljovodonika: Značajnu primenu niskocementni betoni imaju u petrohemijskoj i sličnim industrijama, od samog početka razvoja ovih betona. Izuzev za ciklone, niskocementni beton se može koristiti u gotovo svim delovima ove industrije. Veliki napredak i duži vek trajanja postigli su naročito kod vertikalne ili blago nagnute cevi, gde se odvija primarno krekovanje nafte [1].

Insineratori otpada: Različiti sastavi niskocementnih betona se koriste kod insineratora, zavisno od vrste i dizajna. Sastav može da se kreće od visokog sadržaja SiC do srednjeg i visokog sadržaja Al₂O₃ [1].

Cementne peći: Veoma uspešnu primenu niskocementni betoni imaju kod rotacionih peći za dobijanje cementnog klinkera, posebno u zonama sušenja i hlađenja [1].

Literatura

- [1] Subrata Banerjee, *Monolithic Refractories - A Comprehensive Handbook*, The American Ceramic Society and World Scientific Publishing, 1998.
- [2] Ron Montgomery in: *Advanced Concrete Technology: Processes*, Edited by John Newman and Ban Seng Choo, Chapter: Heat-resisting and refractory concretes, Elsevier, 2003.
- [3] Masahiro Hayase, *Refractories handbook, Introduction to Refractories*, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [4] Tatjana Volkov-Husović, *Vatrostalni materijali-svojstva i primena*, TMF, Univezitet u Beogradu, 2007.
- [5] E. Karadeniz, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, Properties of alumina based low-cement self flowing castable refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1849-1853.
- [6] E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch, Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600 °C, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 1575-1583.
- [7] M.G. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Damage evaluation of two alumina refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2211-2218.
- [8] M.A. Serry, R. Telle, Thermomechanical properties of high alumina castables, *The American Ceramic Society Bulletin*, 79 [11] (2000) 71-75.
- [9] A. Altun, Microstructural studies on bauxite and fused corundum based self-flowing refractory castables, *Cement and concrete technology in the 2000's Second International Symposium*, Istanbul, Turkey, (2000) 252-261.
- [10] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3489-3496.
- [11] S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceramic International*, 36 (2010) 263-274.
- [12] S. Mukhopadhyay, T. Nath Sen, Sk. Mombassar Hassan, P. Pal, The properties of a low cement castable containing chemically prepared hydrous spinel, *Ceramics-Silikaty*, 49 (2) (2005) 97-103.
- [13] M.R. Ismael, R. Salomão, V.C. Pandolfelli, Optimization of the particle size distribution of colloidal silica containing refractory castables, *Interceram, Refractories Manual* (2007) 34-39.
- [14] W.D. Kingery, Fundamental Studies of phosphate bonding in refractories: I, Literature Review, II, Cold setting properties and III Phosphate adsorption by clay and bond migration, *Journal of the American Ceramic Society*, 33 [8] (1950) 239-250.

- [15] Ernest M. Levin, Carl R. Robbins i Howard F. McMurdie, Editor Margie K. Reser, Phase diagrams for ceramics, Compiled at the National Bureau Standards, The American Ceramic Society, 1969, SAD.
- [16] M. Madono, Alumina raw materials for the refractory industry, CN-Refractories, Vol. 6, No. 3, (1999) 54-63.
- [17] D. van Garsel, High alumina cements & chemical binders, Almatix website, seminar: Refractory Technology-an Introduction and Update, Institute of Refractories Engineering, IRE, South Africa, 1996.
- [18] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2073-2078.
- [19] D. van Garsel, J. Heijden, R. Kockegey-Lorenz, G. W. Kriechbaum, New developments in calcium aluminate cements and in dispersing aluminas for microsilica containing castable systems, presented at XIII Conference on Refractories, Prague, 2000, 6 pages.
- [20] Mathematical Simulation of drying of Cement Bonded Castables, *private study*: [http://www.ice-sf.at/articles/Mathematical Simulation of Drying of Cement Bonded Castables.pdf](http://www.ice-sf.at/articles/Mathematical_Simulation_of_Drying_of_Cement_Bonded_Castables.pdf)
- [21] W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in-situ refractories in the 20th century, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6] (1998) 1385-1410.
- [22] D. van Garsel, G.W. Kriechbaum, J. Heijden, New developments for improved durability of alumina based castables, Almatix website, IRE Colloquium, South Africa, 1997.
- [23] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effects of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables, *Refractories Applications and News*, 9 [2] (2004) 12-16.
- [24] C. Parr, B. Valdelièvre, C. Wöhremeyer, Application of calcium aluminate cement to dense low water demand refractory castables, *Refractories Applications and News*, 7 [3] (2002) 17-23.
- [25] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 797-802.
- [26] I.R. de Oliveira, A.R. Studart, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 [13] (2003) 2225-2235.
- [27] M.D.M. Innocentini, C. Ribeiro, J. Yamamoto, A.E. Paiva, V.C. Pandolfelli, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, Drying behavior of refractory castables, *The American Ceramic Society Bulletin*, 80 [11] (2001) 47-56.

- [28] J.E. Kopanda, G. MacZura, Production process, properties, and applications for calcium aluminate cements, In *Alumina, Science and Technology Handbook Chemicals*, ed. L.D. Hart, *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville (1990) 171-183.
- [29] N. Schmitt, J.F. Hernandez, V. Lamour, Y. Berhaud, P. Meunier, J. Poirier, Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1597-1607.
- [30] R. Racher, R. Kockegey-Lorenz, G. Buchel, A. Buhr, D. Gierisch, Improvements in workability behavior of calcia-free hydratable alumina binders, Almatix website, research paper.
- [31] R. Kockegey-Lorenz, G.W. Kriechbaum, J.O. Laurich, D. van Garsel, V. Gnauck, J. Van der Heijden, The Matrix Advantage System-„MAS“, New raw materials for low moisture, low cement alumina and magnesium aluminate spinel refractory castables, UNITECR '97, New Orleans, 1-8.
- [32] L.O. Jürgen, A. Buhr, Synthetic alumina raw materials-Key elements for refractory innovations, UNITECR 1999, Berlin, Germany, Proceeding: 348-355. Umbruch 133.
- [33] M.D.M. Innocentini, M.G. Silva, B.A. Menegazzo, V.C. Pandolfelli, Permeability of refractory castables at high temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 [3] 645-647 (2001).
- [34] X. Zhou, K. Sankaranarayanan, M. Rigaud, N. Zhou, S. Zhang, Effect of microsilica on rheological behaviour of bauxite-based low cement castables, *Interceram, International Ceramic Review*, 53 [3] (2004) 166-172.
- [35] G.W. Kriechbaum, V. Gnauck, G. Routschka, The Influence of SiO₂ and spinel on the hot properties of high alumina low cement castables, *Stahl und Eisen Special, XXXVII Intern. Colloquium on Refractories* (1994) 150-159.
- [36] G. MacZura, F.J. Rohr, D.V. Ruhs, P.T. Rothenbuehler, V. Gnauck, M. Berg, Effect of additives on high purity calcium aluminate cement castable properties, ALAFAR XVIII Congr., 1988.
- [37] D.R. Lankard, L.E. Hackman, Use of admixture in refractory concrete, *The American Ceramic Bulletin*, 62 [9] (1983) 1091.
- [38] S. Banerjee, Recent developments in monolithic refractories, *The American Ceramic Society Bulletin*, (1998) 59-63.
- [39] M.F.M. Zawrah, N.M. Khalil, Effect of mullite formation on properties of refractory castables, *Ceramic International*, 27 (2001) 689-694.
- [40] A. Campas, T.A. Bier, Possibilities of special cements in ceramic applications, *Journal de Physique IV* (1993) 1341-1346.
- [41] G. MacZura, J. Kapanda, F.J. Rohr, P.T. Rothenbuehler, Calcium aluminate cements for emerging castable technology in New developments in monolithics refractories (12th ed.), *Advanced Ceramics*, Vol. 13, American Ceramic Society (1985) 285-301.

- [42] N.M. Khalil, M.F. Zawrah, M.A. Serry, Magnesia-spinel-based zero-cement refractory castables, *Industrial Ceramics*, 25 [2] (2005).
- [43] J.E. Funk, D.R. Dinger, Particle size control for high-solids castable refractories, *The American Ceramic Society Bulletin*, 73 [10] (1994) 66-69.
- [44] H. Strothmann, H. Huber, A. Rendtel, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, A.P. Margarido, R.T. Noronha, C. Pagliosa, High temperature performance of cement free and low cement alumina castables, Proceeding, UNITECR '95, (1995) 343-350.
- [45] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina-magnesia refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1953-1960.
- [46] A. Mathieu, Aluminous cement with high alumina content and chemical binders, *The Engineering and use of monolithic refractories South Africa*, 1996.
- [47] M. Sutcu, S. Akkurt, ANN model for prediction of powder packing, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 641-644.
- [48] A.H.M. Andreassen, J. Andreasen, Relation between grain size and interstitial space in products of unconsolidated granules, *Kolloid-Z.*, 50 (1930) 217-218.
- [49] A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, J. Gallo, High alumina multifunctional refractory castables, *The American Ceramic Society Bulletin*, 80 [11] (2001) 34-39.
- [50] D.R. Dinger, J.E. Funk, Particle packing II, Review of packing of polydisperse particle systems, *Interceram*, 41 [2] (1992) 95-97.
- [51] R. McConnell, F. Drnevich, A. Buhr, Raw materials for non-complex high performance low cement castables, Alcoa Paper
- [52] M.D.M. Innocentini, A.R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, B.A. Menegazzo, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [6] (2002) 1517-1521.
- [53] R. Stieling, H-J Kunkel, U. Martin, Vibrated castables with a thiyotropic behavior, in: R.E. Fisher (Ed.) *Advances in ceramics*, Vol. 13; New development in monolithic refractories, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1985, 211-218.
- [54] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International* 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [55] M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A. Cardoso, V.C. Pandolfelli, Vaporization processes and prepressure buildup during dewatering of dense refractory castables, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 [9] (2003) 1500-1503.

- [56] M.D.M. Innocentini, F.A. Cardoso, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 [7] (2003) 1146-1148.
- [57] G.W. Kriechbaum, V. Gnauck, J.O. Laurich, D. van Garsel, J. Heijden, G. Routschka, New developments of tabular alumina and tabular alumina spinel castables, Sonderdruck aus „Stahl und Eisen“ Special-40. Internationales Feuerfest-Kolloquium, (1997) Seiten 143-150.
- [58] S. Maitra, S. Bose, N. Bandyopadhyay, Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions, *Ceramic International*, 31 (2005) 371-374.
- [59] Marija Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1990.
- [60] Momčilo Ristić, Zoran Nikolić, Teorija dijagrama sinterovanja sa osnovama fizike sinterovanja, SANU, Beograd, 1987.
- [61] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, Second Edition, 1976, John Wiley & Sons, USA.
- [62] W.D. Kingery, Editor, Kinetics of High-Temperature Processes, The Technology Press of Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Limited, London, 1959.
- [63] D. van Garsel, V. Gnauck, G.W. Kriechbaum, I. Stinneßen, New insulting raw material for high temperature applications, 41. Int. Col. Refrac. Aachen (1998) 122-128.
- [64] I.A. Altun, Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1233-1237.

4. Termostabilnost vatrostalnih materijala

Termostabilnost vatrostalnih materijala predstavlja njihovu otpornost na nagle promene temperature, odnosno termošok. Otpornost materijala na termošok se meri brojem ciklusa koje vatrostalni materijal može da izdrži kada je podvrgnut naglim promenama temperatura. Ovo termomehaničko svojstvo vatrostalnih keramičkih materijala zavisi od njihovog hemijsko - mineraloškog sastava, fizičko - mehaničkih svojstava, uslova zagrevanja i hlađenja. Najčešće se termostabilnost određuje metodama hlađenja vodom i vazduhom.

Vatrostalni materijali, odatle i vatrostalni betoni, se koriste za ugradnju u ozide agregata koji su pri radu izloženi stalnim i iznenadnim promenama temperatura manjeg ili većeg intenziteta, često praćenim dejstvom dodatnih opterećenja. Zbog toga je prilikom odabira i definisanja sastava vatrostalnih betona veoma važno poznavanje njegovog ponašanja prilikom ispitivanja otpornosti na termošok, kao i stepen oštećenja nastalih usled termičkih naprezanja [1-7].

U praksi se kod vatrostalnih ozida često može zapaziti cepanje i ljušpanje, što se može objasniti nedovoljnom termostabilnošću materijala. Naime, prilikom termošoka zbog neravnomernog hlađenja i zagrevanja (širenja i skupljanja) na različitim delovima ozida dolazi do pojave unutrašnjih naprezanja, što za posledicu ima nukleaciju i/ili rast prskotina, gubitak čvrstoće i pucanje ozida, odnosno sveukupnu degradaciju materijala. Po pravilu, najbolju termostabilnost imaju vatrostalni materijali sa najmanjim koeficijentom termičkog širenja [8-19].

Praćenju ponašanja vatrostalnih materijala pri naglim promenama temperatura može se pristupiti sa dva aspekta: otpornost na oštećenje pri termošoku i termičko naprezanje usled stvaranja prskotine [12-19].

Do sada su mnogobrojne metode korišćene za određivanje termostabilnosti vatrostalnih materijala, tako da će se deo literaturnog pregleda teze baviti ovom temom. Generalno, termostabilnost se može analizirati na više načina, u koje spadaju praćenje mehaničkih svojstava, prenos toplote i mehanika loma.

4.1 Istorijski razvoj metoda ispitivanja termostabilnosti vatrostalnih materijala

Sposobnost vatrostalnog materijala da izdrži nagle promene temperature je osnovno svojstvo ove grupe materijala koje je predmet proučavanja više od sto godina. Davne 1838. godine u radovima [20-22] su predstavljene jednačine koje definišu temperaturna naprezanja nastala usled temperaturnog gradijenta u uzorcima oblika cilindra. Od tog vremena veliki broj radova posvećen je upravo izučavanju prenosa toplote pri izlaganju uzorka termošoku. Kvantitativan pristup razaranju vatrostalnog materijala usled termošoka prvi su postavili Winkelman i Schott [23], kao i Hovestad i Everhart [24] koji su 1902. godine dali osnovne jednačine za izračunavanje naprezanja izazvanog termošokom, u beskonačnom cilindru. Takođe, paralelno sa teorijskim osnovama razvijene su i eksperimentalne metode ispitivanja. Prva istraživanja koja su se bavila ponašanjem keramičkih materijala pri termošoku izveli su Norton [2,19,25], Goodrich [2,19,26] i Hasselman [2,13,19,27], pedesetih godina XX veka. Dobro je poznato da je Hasselman postavio teoretske osnove za uspostavljanje kriterijuma rasta prskotine dejstvom termičkih naprezanja usled termošoka [2,13,19,27-30].

Vremenom je razvijen veliki broj metoda za ispitivanje vatrostalnih materijala pri termošoku koje su najčešće i standardizovane (ASTM, PRE, BS, DIN, GHOST, IS itd.). Termostabilnost je jedno od svojstava vatrostalnih materijala koju je teško uniformisati, naročito pri poređenju rezultata ispitivanja. Naime, rezultate ispitivanja termostabilnosti možemo razvrstati u skalu od "loših" do "odličnih", ali je teško ustanoviti razliku između "veoma dobrog" i "odličnog" ponašanja materijala, posebno kada se izdržljivost materijala kreće između 20 i 30 ciklusa.

Istorija ispitivanja otpornosti materijala na termošok se vezuje za primenu određene metode ispitivanja, kao i upotrebu više parametara pomoću kojih se definiše stepen otpornosti pri stalnim promenama temperatura koje vode prskanju materijala. Posmatrajući razvoj metoda i postupaka ispitivanja, sve postupke vremenski možemo svrstati u nekoliko perioda: pre Nakajama, Nakajama i post Nakajama period. Predložena podela metoda ispitivanja na periode proizašla je iz literature [20,31], i posledica je izuzetnog doprinosa japanskog naučnika Nakajame ispitivanju termostabilnosti vatrostalnih materijala.

4.2 Pre Nakajama period

Metode ispitivanja termostabilnosti u "pre Nakajama periodu" koristile su tradicionalan mehanički pristup, što je podrazumevalo merenje kritičnog nivoa naprezanja potrebnog da izazove oštećenje uzorka određene geometrije. Kao uzorci najčešće su se koristile kvadratne šipke, pravougaone prizme ili cilindri koji su obično vađeni iz samih opeka. Metode ispitivanja se nisu bavile merenjem stepena oštećenja vatrostralnog materijala, već samo merenjem čvrstoće, što znači da parametri oštećenja koji definišu stvaranje, širenje ili rast prskotina prilikom testiranja nisu ni mereni. Ipak, danas se smatra da se ova vrsta ispitivanja (nivo naprezanja - čvrstoća) mogu upotrebiti za objašnjenja nekih rezultata vezanih za rast prskotina. U teorijskom pregledu biće ukratko pomenute neke od najčešće korišćenih metoda ispitivanja, koje se smatraju klasičnim metodama ispitivanja otpornosti vatrostralnih materijala na nagle promene temperature.

4.2.1 Panel test (ASTM C38)

Panel test je zasnovan na ispitivanju vatrostralne opeke na pojedinačne i kombinovane efekte strukturnog i termičkog cepanja (*spalling*) [20,32]. Ispitivanje se sastoji od standardnog predgrevanja u trajanju od 24 časa, nakon čega se panel hladi i njegov izgled beleži. Za samo ispitivanje uzorak se zagreva na temperaturi ispitivanja i zatim hladi pod mlazom vode. Ovaj postupak se ponavlja više puta. Posle svakog ciklusa zagrevanja i hlađenja opeke se čiste i ponovo mere. Prati se promena težine i kombinovano sa vizuelnim pregledom uzorka određuje otpornost materijala na temperaturska naprezanja.

4.2.2 Cilindar test - kaljenjem u vodi (PRE/R5 deo 1)

Ovaj način ispitivanja se zbog svoje prirode ne može primeniti na sve tipove vatrostralnog materijala [20,33]. Uzorci za ispitivanje su oblika cilindra prečnika 50 mm i visine 50 mm. Sušenje uzorka se izvodi na 110 °C, zatim se odmah zagrevaju u elektropeći na 950 °C, gde se ostavljaju 3 minuta. Nakon zagrevanja, uzorci se potapaju u tekuću vodu temperature 10 - 20°C gde se zadržavaju 3 minuta. Posle pauze od 30 minuta, uzorci se vraćaju u peć, a postupak se ponavlja sve do pojave oštećenja. Broj ciklusa koji uzorak izdrži do pojave loma predstavlja meru termostabilnosti.

4.2.3 Prizma test – kaljenjem na vazduhu (PRE/R5 deo 2)

Ovaj test je nastavak metode [20,33] i pogodan je za materijale koji se ne mogu ispitivati na način prikazan u poglavlju 4.2.2. Veličina uzorka za ispitivanje je 114 x 64 x 64 mm, dok je temperatura ispitivanja ista kao u prethodnoj metodi, 950 °C. Razlika je u tome što se uzorci u peći zadržavaju 45 minuta, a zatim hlade pomoću komprimovanog vazduha 5 minuta. Nakon kaljenja, ispituje se naprezanje na savijanje testiranih uzoraka (0,3 N/mm²). Uzorci se zatim vraćaju u peć. Postupak se ponavlja do pojave oštećenja. Ukoliko do oštećenja ne dođe posle 30 ciklusa, postupak se prekida.

4.2.4 Test sa uzorcima oblika malih prizmi (BS 1902 deo 1A)

Prema ovoj metodi, dimenzije uzoraka za ispitivanje su 3 x 2 x 2 in [20,34]. Uzorci se smeštaju u hladnu peć koja se zagreva određenom brzinom do 1000 °C ili 1200 °C. U peći se zadržavaju 30 minuta, dok se ciklično hlađenje i zagrevanje ponavlja u intervalima od 10 minuta. Posle svakog ciklusa ispituje se da li je došlo do pojave prskotina ili gubitka rogljeva, nakon čega se uzorci ispituju na savijanje ili opterećenje. Test se izvodi do prskanja uzorka, dok broj ciklusa do oštećenja predstavlja meru otpornosti na termošok.

4.2.5 Monolitni materijali (BS 1902 deo 1C)

Uzorci za ispitivanje dimenzija 230 x 114 x 76 mm se dobijaju livenjem ili istiskivanjem [20,35]. Žarenje uzoraka se izvodi u peći na zadatoj temperaturi, koja je u skladu sa radnom temperaturom u trajanju ne kraćem od 4 sata i držanju na zadatoj temperaturi pre hlađenja takođe ne kraće od 4 sata. Termošok se izvodi zagrevanjem kraja uzorka 20 minuta, zatim potapanjem u tekuću vodu na dubinu od 5 mm u trajanju od 1 minuta i nakon toga sušenju od 18 minuta. Ciklus se zatim ponavlja. Ispitivanje se završava kada se masa uzorka smanji za 10 % ili uzorak izdrži 20 ciklusa kaljenja.

4.2.6 Ispitivanje termostabilnosti opeke ili cilindra (SRPS B.D8. 306 i SRPS B.D8. 319)

Kao uzorak se koriste normalna opeka 125 x 250 x 65 mm ili cilindar isečen iz opeke prečnika 36 mm i visine 60 mm [20,36]. Ukoliko opeka nije oblika normalne opeke, iz nje se može iseći uzorak za ispitivanje, tako da tri površine koje sačinjavaju rogalj potiču od prvobitne površine ispitivane opeke. Uzorak se smešta u peć, tako da prva trećina uzorka bude u peći, druga na samoj ivici peći i poslednja trećina izvan peći izložena hlađenju spoljnim vazduhom. Uzorak se zagreva na 900 °C u trajanju od 40 minuta, zatim se vadi iz peći i crveno usijani deo se potapa u tekuću vodu temperature 10-20 °C do dubine od 50 mm gde se zadržava 3 minuta, posle čega se suši na vazduhu 3 minuta i ponovo stavlja u peć. Ciklično hlađenje i zagrevanje se ponavlja sve dok se čeona površina ne raspadne do 50 % u odnosu na prvobitnu površinu. Broj ciklusa koje uzorak može da izdrži je pokazatelj termostabilnosti nekog materijala. Ukoliko je uzorak oblika cilindra, ispitivanje je slično. Uzorci se zagrevaju na 950 °C, dok se ciklusi zagrevanja i hlađenja u vodi ponavljaju kao u prethodnom slučaju. Termostabilnost se izražava brojem izdržanih ciklusa. Ukoliko uzorak izdrži 70 ciklusa, ispitivanje se prekida. Broj ciklusa posle kog se ispitivanje prekida je zadat za različite materijale. Pored toga, za pojedine vrste opeka (magnezitne i hrom – magnezitne) hlađenje se razlikuje od predloženog i izvodi se na vazduhu zbog mogućnosti hidratacije materijala.

4.2.7 Vrpca test

”Vrpca test” je alternativna metoda ispitivanja, veoma važna za karakterizaciju materijala. Ispitivanje je bazirano na tzv. vrpca testu (Ribbon Test), koje su uveli Taylor Refractories (*Didier Taylor Refractories Co.*), dok su ga u upotrebu uveli Semler i Hawisher sa Ohio State University [20,37].

Uzorci dimenzija 230 x 114 x 65 ili 38 mm se zagrevaju na temperaturi od 1000 - 1040 °C u trajanju od 15 minuta. Uzorci se ispituju nedestruktivnim metodama posle 1, 2, 5 i 10 ciklusa. Nakon 10 ciklusa, meri se modul pucanja i pad čvrstoće. Ukoliko se koristi merenje čvrstoće, primenjuje se formula (5):

$$\sigma_f = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (5)$$

gde je: σ_f –prelomna čvrstoća; P–primenjeno maksimalno opterećenje na cilindar prečnika d.

4.2.8 Merenje oštećenja usled termošoka

Različiti parametri mogu biti izabrani kao kriterijum za definisanje oštećenja usled termošoka, pojedinačno ili kombinacija više njih: vizuelni pregled, gubitak mase uzorka, modul oštećenja, modul elastičnosti i kritična temperaturska razlika. Vremenom je, kao način karakterizacije oštećenja tokom termošoka, postalo veoma popularno praćenje promene čvrstoće loma i Jungovog modula elastičnosti [2,19].

4.3 Nakajama period

Veliki doprinos ovoj oblasti istraživanja dao je japanski naučnik Nakajama. Njegov doprinos bi se mogao podeliti u nekoliko pravaca. Prvo, on je razvio konfiguraciju uzoraka za ispitivanje sa specijalnom geometrijom prskotine. Drugo, on je autor i konstruktor opreme za ispitivanje koja je bila dovoljno osetljiva da omogući praćenje samo jedne prskotine u uzorku. Preko dobijenog dijagrama ispitivanja opterećenje – promena položaja prskotine, bio je u mogućnosti da integrali površinu ispod krive na dijagramu. Nakajama je prvi uveo koncept i izraz "rad loma" (*work of fracture*) sa ciljem da se odredi površinska energija loma, jednačina (6) [2,15,19,20,38]:

$$\text{Rad loma} = \frac{P \, du}{2A} \quad (6)$$

gde je $2A$ uključeno zbog toga što proces loma stvara dve nove površine.

Na ovaj način bilo je moguće povezati mehaniku loma sa Hasselmanovim parametrima termošoka [2,19]. Eksperimentalne dokaze koji potvrđuju Hasselmanove parametre otpornosti na termošok prvo su dali Davidge i Tappin [2,39], a odnosili su se na gustu glinicu. Tacarian je takođe dosta davno pokazao da čvrstoća izolacionih vatrostalnih betona tokom termošoka opada kontinuirano sa porastom temperature [2,40].

4.3.1 Parametri otpornosti na lom i oštećenja

Istraživanja iz ove oblasti su doprinela razvoju parametara otpornosti vatrostralnih materijala na termošok. Na osnovu termomehaničkih svojstava materijala je pokušano da se predvidi ponašanje materijala. Istraživanja koja su se bavila proverom korišćenja R parametara dala su uputstva korišćenja određenog parametra za specifične uslove ponašanja materijala da bi se postigli zadovoljavajući rezultati [13,16,41,42].

4.4 Post Nakajama period

Razvoj ispitivanja rada loma i mogućnost intenzivne primene rezultata na projektovanje mikrostrukture vatrostralnih materijala je postignut usled povećanog interesovanja za primenu tehnike merenja loma. Uspešna primena ispitivanja–testa za merenje rada loma, je prirodno dovela do drugih metoda ispitivanja vatrostralnih materijala. Ove druge metode ispitivanja obično sadrže parametre kao što su intenzitet naprezanja, K_I , koji se odnosi na primenjeno naprezanje u prisustvu prskotina veličine C , pa se može pisati [20,31]:

$$K_I = \sigma_{app} Y C^{1/2} \quad (7)$$

gde je Y geometrijski faktor pri lomu.

Kada se postignu kritični uslovi, odnosno kada prskotina dostigne kritičnu veličinu, jednačina (7) postaje (8):

$$K_{IC} = \sigma_f Y C_{crit}^{1/2} \quad (8)$$

gde je: K_{IC} - žilavost loma; σ_f -čvrstoća; C_{crit} - kritična veličina prskotine.

Evidentno je da intenzitet naprezanja i veličina prskotine moraju biti zastupljeni u svim radovima koji se odnose na oblast loma vatrostralnog materijala, zbog toga što izraz intenzitet naprezanja ima direktnu zavisnost sa rastom prskotine, jer lom predstavlja rast prskotine do kritične veličine.

Žilavost loma se takođe može definisati korišćenjem jednačine (9) [20,31]:

$$K_{IC} = (E\gamma)^{1/2} \quad (9)$$

Ukoliko se razmatra rast prskotina, za vatrostralne materijale se najčešće misli na "spori rast prskotine" ili zamor materijala, za koji se smatra da predstavlja značajniji parametar od K_{IC} . Vrlo često se pojavljuju radovi koji razmatraju dijagrame otpornosti rastu prskotine ili R krive [20,42-52]. Kada je vatrostralni materijal izložen naprezanju, bilo da je ono mehaničko, termičko ili kombinovano termomehaničko, zapaža se rast postojećih prskotina. Taj rast prskotina je kumulativne prirode, koji dovodi do dostizanja dovoljne površine prskotine, čime se postižu kritični uslovi. Rast prskotina se može opisati jednačinom (10) [20,31]:

$$V_P = A \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^N \quad (10)$$

gde je: V_P -brzina rasta prskotina, A-konstanta i N-parametar koji opisuje otpornost vatrostralnog materijala prema sporom rastu prskotine; više vrednosti parametra N upućuju na veću otpornost vatrostralnog materijala ka rastu prskotina.

Vatrostalni materijali nisu otporni na iniciranje prskotina, ali se u pojedinim vrstama materijala javlja otpor rastu prskotina, ili njihovom širenju. Poznato je da je praćenje rasta prskotine u mikrostrukтури vatrostralnog materijala složenije od iniciranja prskotine.

Koncept promene otpornosti rastu prskotine, parametar R, sa povećanjem dužine prskotine (ΔC) je obrađivan kroz mnoge radove. Potvrđeno je da se parametar R menja sa dužinom prskotine u mnogim slučajevima. Ova pojava je nazvana R – kriva i predstavlja grafički prikaz promene otpornosti rastu prskotine u funkciji veličine prskotine. R – krive se mogu dobiti korišćenjem raznih metoda. Neke od metoda su sumirane u revijalnom radu Sakai-a [20,49], koji se bavio problematikom određivanja R - krivih u čistom aluminijumu. Mnogi autori su se bavili sličnom problematikom, dok su neki od rezultata istraživanja predstavljeni u grupi radova [20,45-51]. Korišćenje dijagrama ili R – krivih za postizanje željene mikrostrukture predstavlja osnovu za razumevanje oštećenja do kojih dolazi u vatrostralnom materijalu tokom termoškoka.

Smanjenje čvrstoće keramičkih materijala usled termošoka predstavlja jedan od faktora koji ograničavaju upotrebu i primenu ovih materijala pri visokim temperaturama. Vrlo značajan doprinos razumevanju i analizi termošoka dao je Hasselman, koji se bavio uvođenjem razmatranja iz oblasti mehanike loma, naročito energetske aspekte analize. Osnovne postavke ove škole bazirane na pretpostavci da je žilavost materijala njegova konstanta, i da ovaj parametar diktira pojavu i rast prskotine. Takođe, postoje istraživanja u industriji vatrostralnih materijala iz oblasti mehanike loma koja uvode pojam stabilnosti prskotine tokom izvođenja ispitivanja, kao i pojam rad loma (γ_{WOF}) koji služi za karakterizaciju prskotine. Ova grupa autora uspela je da taj pojam uvrsti u drugi parametar otpornosti na oštećenja (R'''') i da preko njega ukaže da je smanjenje čvrstoće proporcionalno odnosu (γ_{WOF}/γ_i), gde je sa γ_i označena energija potrebna za iniciranje rasta prskotine. Ukoliko je odnos (γ_{WOF}/γ_i) veći, možemo očekivati manji pad čvrstoće koji se uobičajeno registruje kao posledica termošoka, odnosno naglog hlađenja do iznad ΔT_c , temperaturske razlike potrebne da izazove smanjenje čvrstoće [9].

Ponašanje koje se opisuje R - krivom je posledica najčešćeg ponašanja na vrhu prskotine kod keramičkih materijala, u oblasti oko vrha prskotine u kojoj dolazi do transformacionog ojačavanja, mikro ojačavanja, razvoja ligamenata koji nastaju kao posledica postojanja vlakana u materijalu, premošćavanja ili drugih procesa koji mogu da prenesu nastalo opterećenje u materijalu, a iza vrha prskotine. Ponašanje materijala koje se opisuje postojanjem R - krivih se zapaža kod većine keramičkih i vatrostralnih materijala i zahteva daleko bolje objašnjenje nego što je stabilnost prskotine prilikom ispitivanja iz oblasti mehanike loma.

Evans [20,42] se bavio analizom loma usled termošoka sa aspekta mehanike loma. U okviru njegovih ispitivanja na površinu uzorka je unošena prskotina, pri čemu ni pri ekstremnim uslovima termošoka nije dolazilo do širenja prskotine. U kasnijim radovima korišćena je analiza i postupci metode konačnih elemenata za višestruke prskotine u dubini materijala.

Alternativni pristup termošoku i ponašanju vatrostralnih materijala niske čvrstoće je razvio Gogoši (*Gogotshi*) sa grupom autora [9,46]. Osnova Gogošijeve interpretacije je da ponašanje napon-naprezanje mnogih vatrostralnih materijala niske čvrstoće koji su heterogeni, nije linearno. Oni su pokušali da kvantifikuju nelinearno ponašanje preko poređenja deponovane elastične energije (uz pretpostavku linearnog elastičnog ponašanja)

sa stvarnom energijom absorbovanom u deformaciji do nekog nivoa napona (oblast ispod σ - ϵ krive). Ovaj odnos je označen sa χ . Za krte elastične materijale je taj odnos $\chi = 1$, dok je za materijale koji pokazuju izuzetno dobru otpornost na termošok taj odnos manji od jedinice, $\chi < 1$. Na osnovu pretpostavke da je Jungov modul elastičnosti materijala funkcija napona, ova grupa autora je predložila modifikovane parametre otpornosti na termošok.

4.5 Parametri otpornosti na termošok

Mnoge teorije su se bavile pokušajem da se, polazeći od termomehaničkih svojstava vatrostalnog materijala, objasni i predvidi ponašanje materijala izloženog naglim promenama temperature [13,16,37,38,41,42].

Klasična teorija otpornosti krtih keramičkih materijala na termošok, koju je razvio Hasselman [7,13,14,19,27,28,29,41,53-58], uvodi dve grupe parametara koji predviđaju ponašanje keramičkog materijala pri termošoku: parametri otpornosti na stvaranje i rast prskotina (R, R', \dots). Prva grupa parametara (R i R') predstavlja parametre otpornosti materijala na lom koji su bazirani na onim svojstvima materijala koji imaju uticaja na stvaranje prskotina usled termičkog naprežanja. Drugu grupu parametara (R'' i R''') predstavljaju parametri otpornosti na oštećenje koji su bazirani na svojstvima koja utiču na brzinu rasta prskotine i širenje prskotina tokom termošoka [3,8,9,19,28,59,60].

Savremen pristup predviđanja termostabilnosti vatrostalnih materijala zasniva se na svojstvima materijala i/ili prenosu toplote, dok se kao rezultat javlja temperaturska razlika. Relativne vrednosti otpornosti materijala na termošok mogu se izraziti preko promene fizičkih svojstava. Na primer, nakon određenog broja ciklusa termošoka dolazi do gubitka težine, smanjenja čvrstoće, modula elastičnosti. Pošto praćenje promena fizičko - hemijskih svojstava materijala ne može da odredi stepen oštećenja, metode nisu dovoljno pouzdane i ne mogu se koristiti za predviđanje ponašanja materijala izloženog termošoku.

Upotreba parametara otpornosti na lom i oštećenje je zamišljena kao sumiranje iskustava u proučavanju ponašanja materijala u uslovima naglih promena temperature. Naime, na osnovu termomehaničkih svojstava materijala pokušano je da se predvidi ponašanje materijala [9]. Parametri otpornosti na termošok koji izražavaju sposobnost materijala da izdrži termička naprežanja definisani su preko mehaničkih i fizičkih svojstava, čime se određuje vek trajanja ispitivanog materijala [61,62].

Prvi parametar otpornosti na lom (R) se odnosi na slučajeve trenutne promene temperature na površini, stacionarne raspodele temperature u uzorku i/ili na slučajeve kod kojih koeficijent prenosa toplote teži nuli. Na taj način prvi parametar se odnosi na lom u idealnim uslovima. Zbog toga je parametar R najbliži slučajevima kada do destrukcije materijala dolazi usled uticaja spoljne sile. Prvi parametar se može izračunati korišćenjem triaksijalnog modifikovanog Hukovog zakona (*Hookes*), jednačina (11), i predstavlja otpornost materijala na stvaranje loma nakon određenog broja ciklusa termošoka. Preciznije, parametar R pokazuje maksimalno dozvoljen porast ili pad temperature u materijalu tokom beskonačno brzog zagrevanja ili hlađenja. Drugi parametar otpornosti na lom (R') se koristi pri uslovima sporog prenosa toplote i relativno niskih vrednosti Biotovog broja. Oba parametra opisuju relativnu otpornost materijala stvaranju prskotine. Veće vrednosti parametara R i R' pokazuju veću otpornost materijala na početak stvaranja loma tokom termošoka i tokom stacionarnog prenosa toplote niz strm temperaturski gradijent. Za definisanje parametara otpornosti na lom najčešće se koriste izrazi (11) i (12) [10,19,27,59,61,63-67]:

$$R = \sigma \frac{(1-\nu)}{E \alpha} = \Delta T_c (=) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$R' = k R \quad (12)$$

Drugi parametar otpornosti na oštećenje (R'''') opisuje relativnu otpornost kinetičkom rastu prskotine koja je već stvorena, dok prvi parametar otpornosti na oštećenje (R''') predstavlja pojednostavljeni oblik parametra R'''' , dobijen eliminacijom energije loma iz prethodnog izraza.

$$R''' = \frac{E}{\sigma^2(1-\nu)} \quad (13)$$

$$R'''' = \gamma R''' \quad (14)$$

gde su: E - Jungov modul elastičnosti; α - koeficijent termičkog širenja materijala; γ - efektivna energija loma; σ - čvrstoća. Pretpostavlja se da tokom termošoka ne dolazi do značajne promene α [19,68].

Parametar koji se odnosi na rast prskotine (R'''') predstavlja porast ukupne dužine prskotine koji uzorak može da izdrži bez pucanja i pokazuje otpornost na katastrofalno širenje prskotine pri kritičnoj razlici temperature [59,65,67]. Parametri R'' i R'''' su primenljivi u slučajevima oštih termičkih sredina, gde lom usled termičkih naprezanja ne može biti izbegnut, dok je glavni zahtev da se minimizira obiman rast prskotine. Prskotina raste sve dok je elastična energija oslobođena iz polja naprezanja oko prskotine veća od površinske energije loma [61].

Na osnovu parametara otpornosti, jasno je da se otpornost na termošok može poboljšati većom zateznom čvrstoćom, čvrstoćom loma ili Jungovim modulom i manjim koeficijentom termičkog širenja [67].

4.6 Definisane termostabilnosti preko vrednosti temperaturske razlike

Procena termostabilnosti na bazi termomehaničkih svojstava je ilustrovana upotrebom parametara na lom i oštećenje. Navedene jednačine ne uzimaju u obzir prenos toplote koji takođe ima uticaj na ponašanje materijala. Ovaj nedostatak se jednim delom prevazilazi upotrebom nekih od izraza za temperatursku razliku. U nastavku će biti predstavljeni izrazi koji se u literaturi najčešće sreću. U okviru izraza za temperatursku razliku, prenos toplote je najčešće opisan preko Biotovog broja ili koeficijenta prenosa toplote.

Vrednovanje materijala prema njihovoj otpornosti na nagle promene temperature bazirano je na primećenoj kritičnoj temperaturskoj razlici (ΔT_c) potrebnoj da prouzrokuje znatno smanjenje čvrstoće uzorka tokom zagrevanja ili hlađenja. Na ovakav način definisana ΔT_c zavisi i od uslova prenosa toplote, a ne samo od svojstava materijala. Takođe, razne analize pokazuju da i dimenzije uzorka imaju uticaj na izmerene vrednosti ΔT_c . Značaj veličine uzorka i uslova prenosa toplote može se ilustrovati korišćenjem opšte jednačine termičkog naprezanja izazvanog hlađenjem ili zagrevanjem, jednačine (15) [20,69]:

$$\sigma = E \alpha \Delta T_{cf} (Bi) \quad (15)$$

gde je σ - indukovan naprezanje, α - koeficijent linearnog termičkog širenja, E - Jungov modul elastičnosti, Bi - Biotov broj ($Bi = \frac{ah}{k}$), a - karakteristična dužina, k - termička konduktivnost i h - koeficijent prenosa toplote.

Karakteristična dužina (a), kao funkcija geometrije uzorka, takođe može biti od značaja pri merenjima kritičnih vrednosti temperaturske razlike. Najčešće se pretpostavlja da se kritična vrednost temperaturske razlike (ΔT_c) postiže kada se termičko naprezanje prouzrokovano temperaturskim gradijentom (σ) izjednači sa ili premaši vrednost čvrstoće materijala (σ_f). Kritične vrednosti temperaturske razlike (ΔT_c) se mogu definisati i preko relevantnih termomehaničkih svojstava uzorka, prema izrazu (16) [20,70]:

$$\Delta T_c = \left[\frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \right] \left[\left(\frac{k_1 \rho_1 c_1}{k_2 \rho_2 c_2} \right)^{1/2} + 1 \right] \quad (16)$$

gde su indeksom 1 označena svojstva materijala (uzorka), a indeksom 2 svojstva fluida u kome se vrši hlađenje uzorka.

Takođe, u literaturi su poznate upotrebe izraza koji povezuju neke od veličina preko kojih se termostabilnost definiše. Veza između površinskog naprezanja i Biotovog broja, za slučajeve niskih vrednosti B_i , data je izrazom (17):

$$\frac{1}{\sigma_{\max}} \approx \frac{A}{B_i} \quad (17)$$

gde je A koeficijent, čije vrednosti srećemo u literaturi, i zavisno od autora iznose $A=4$ (Bredšo), $A=3$ (Čeng) i $A=3,25$ (Manson) [17,20].

Definisanje kritičnih vrednosti temperaturske razlike (ΔT_c) u funkciji Biotovog broja, odatle i uslova prenosa toplote, dato je jednačinom (18) [20,71] :

$$\Delta T_c = \frac{B_i}{A E \alpha} \quad (18)$$

Temperaturska razlika koja predstavlja osetljivost vatrostalnog materijala na termošok se može prikazati i jednačinom (19) [13,20]:

$$\Delta T = \left(\frac{\sigma k}{E \alpha} \right) \left(\frac{a}{h} \right) \quad (19)$$

gde je k-termička konduktivnost i h-površinski koeficijent prenosa toplote.

Ukoliko se razmatra prenos toplote u uslovima rasta dugih prskotina, tada se obično koristi izraz (20) predložen od strane Hasselmana [13,20]:

$$\Delta T = \left(\frac{k}{\alpha}\right) \left(\frac{Y}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{h}\right) \quad (20)$$

Maksimalna razlika temperatura kojoj je moguće izložiti materijal, a da ne dođe do pojave oštećenja, se takođe koristi kao mera osetljivosti vatrostalnog materijala prema termošoku. Jednačina koja se koristi za definisanje maksimalne razlike temperatura koju materijal izdržava obično se koristi u obliku jednačine (21) [18,20]:

$$(\Delta T)_{\max} = \left[1,451 \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha}\right] \left[1 + 6,82 \left(\frac{k}{hd}\right)\right] \quad (21)$$

gde je σ - čvrstoća; ν - Poasonov odnos; k - konduktivnost; α - koeficijent linearnog termičkog širenja; γ - energija loma; E - Jungov modul elastičnosti; d - karakteristična dimenzija uzorka i h - koeficijent prenosa toplote (najčešće zbirni).

Literatura

- [1] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1275-1278.
- [2] D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A.R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3] (2007) 260-268.
- [3] C. Aksel, P.D. Warren, Thermal shock parameters (R , R''' and R'''') of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 301-308.
- [4] M.G. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Damage evaluation of two alumina refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2211-2218.
- [5] N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics, *Mechanics of Materials*, 34 (2002) 725-747.

- [6] W.J. Lee, E.D. Case, Cyclic thermal shock in silicon carbide-whisker-reinforced alumina composite, *Journal of Material Science* (1989) 113-119.
- [7] S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceramic International*, 36 (2010) 263-274.
- [8] Tatjana Volkov Husović, Karlo Raić, Metalurške peći, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2010.
- [9] Tatjana Volkov-Husović, Ispitivanja vatrostalnih materijala, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [10] Tatjana Volkov Husović, Vatrostalni materijali: svojstva i primena, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [11] T. Volkov-Husovic, R.M. Jancic, M. Cvetkovic, D. Mitrakovic, Z. Popovic, Thermal shock behavior of alumina based refractories: fracture resistance parameters and water quench test, *Materials Letters*, 38 (1999) 372-378.
- [12] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [13] D.P. Hasselman, Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [1] (1969) 600-604.
- [14] D.P. Hasselman, Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 [11] (1963) 535-540.
- [15] J. Nakayama, Direct measurements of fracture energies of brittle heterogenous materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 [11] (1965) 583-587.
- [16] J. Nakayama, M. Ishizuka, Experimental evidence for thermal shock damage resistance, *American Ceramic Society Bulletin*, 45 [7] (1965) 666-669.
- [17] W.D. Kingery, Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1] (1955) 3-15.
- [18] S.S. Manson, R.W. Smith, Theory of thermal shock resistance of brittle materials based on Weibull's statistical theory of strength, *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [1] (1955) 18-27.
- [19] D.N. Boccaccini, M. Cannio, T.D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 4079-4090.
- [20] Tatjana D. Volkov-Husović, *Doktorska disertacija: Ispitivanje zavisnosti parametara otpornosti na lom i oštećenje sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod termostabilnosti vatrostalnih materijala*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [21] D. Johns-Walls, M.D. Drory, A.G. Evans, D.B. Marshal, K.T. Faber, Evaluation of reliability of brittle components by thermal stress testing, *Journal of the American Ceramic Society*, 68 [7] (1985) 363-367.

- [22] J.M.C. Duhamel, Memoire sur le temperature dans les corps solides, Memoires de l'Institute de France, 440, 1983.
- [23] A. Winkelmann, O. Scott, Ueber thermische Widerstands-coefficienten verschiedener Glaser in ihrer Abhangigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Annalen der Physik und Chemie, 51 (1984) 730.
- [24] H. Hovenstadt, J.D. Everhard, Jena Glas, Macmillan Co, New York, 1902, 228.
- [25] F.H. Norton, Refractories, 3rd ed, 1931, McGraw-Hill, New York, 1949.
- [26] H.R. Goodrich, Spalling and loss of compressive strength of firebricks, *Journal of the American Ceramic Society*, 10 (1927) 784-794.
- [27] D.P.H. Hasselman, Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: A Compendium, *American Ceramic Society Bulletin*, 49 [12] (1970) 1033-1037.
- [28] J.K. Chen, K.L. Tang, J.T. Chang, Effect of zinc oxide on thermal shock behavior of zinc sulfide-silicon dioxide ceramics, *Ceramic International*, 35 (2009) 2999-3004.
- [29] D.P.H. Hasselman, Thermal shock by radiation heating, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 [5] (1963) 229-234.
- [30] D.P.H. Hasselman, Theory of thermal shock resistance of semitransparent ceramics under radiation heating, *Journal of the American Ceramic Society*, 49 [2] (1965) 103-104.
- [31] R.C. Bradt, Fracture measurements of refractories: Past, present, and future, *Ceramic Bulletin*, 67 (1988) 1176-1178.
- [32] 1978., Annual Book of ASTM Standards Part 17
- [33] PRE Refractory Materials Recommendations 1978.
- [34] British Standard 1902, Part 1A, 1967, Sampling and Physical Test Appendix B
- [35] British Standard 1902, Part 1C, 1967, Mouldable and Castable Refractories method 11.
- [36] ICS 81.080 SRPS B. D8 319
- [37] C.E. Semler, T.H. Hawisher, Evaluation of the thermal shock resistance of refractories using ribbon test method, *American Ceramic Society Bulletin*, 59 [7] (1980) 732.
- [38] W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6] (1998) 1385-1410.
- [39] R.W. Davidge, G. Tappin, Thermal shock and fracture in ceramics, *Transactions of British Ceramic Society*, 66 [8] (1967) 405-422.
- [40] M.S. Tacarian, Heat shock resistance parameters of certain sintered refractories, *Bulletin de la Societe France Ceramic*, 29 (1955) 20-40.
- [41] D.P.H. Hasselman, Figures of merit for the thermal stress resistance of high temperature brittle materials: a Review, *Ceramic International*, 4 (1978) 147-150.

- [42] A.G. Evans, A general approach for the statistical analysis of multiaxial fracture, *Journal of the American Ceramic Society*, 61 [7-8] (1978) 302-308.
- [43] G.A. Schinder, G. Petzow, Thermal shock testing of ceramics-A new testing method, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [1] (1991) 198-202.
- [44] E.H. Lutz, M.V. Swain, N. Claussen, Thermal shock behavior of duplex ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 19-24.
- [45] C. Ouayng, S.P. Shah, Geometry dependent R-Curve for quasi brittle materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 2831-2836.
- [46] M.V. Swain, R-curve behavior and thermal shock resistance of ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 [3] (1990) 621-628.
- [47] D.B. Marshall, M.V. Swain, Crack resistance curves in magnesia partially stabilized zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 [6] (1998) 399-407.
- [48] N. Ramachandran, D.K. Shetty, Rising crack growth resistance (R-Curve) behavior of toughened alumina and silicon nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [10] (1991) 2634-2641.
- [49] M. Sakai, J. Yoshimura, Y. Goto, M. Inagaki, R-curve behavior of a polycrystalline graphite: Microcracking and grain bridging in the wake region, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 [8] (1988) 609-616.
- [50] D. Schetty, J.S. Wang, Crack stability and strength distribution of ceramic that exhibit rising crack growth resistance (R-Curve) behavior, *Journal of the American Ceramic Society*, 72 [7] (1989) 1158-1162.
- [51] E.H. Lutz, M.V. Swain, Interrelation between flaw resistance, R-Curve behavior and thermal shock strength degradation in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 [11] (1991) 2859-2868.
- [52] P.F. Becher, D. Lewis III, K.R. Carman, A.C. Gonzales, Thermal shock resistance of ceramics: size and geometry effects in quench test, *Ceramic Bulletin*, 59 [5] (1980).
- [53] Y.C. Ko, Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al_2O_3 – spinel castables, *Ceramic International* 27 (2001) 501-507.
- [54] D.R. Larson, J.A. Coppola, D.P.H. Hasselman, R.C. Bradt, Fracture toughness and spalling behavior of high Al_2O_3 refractories, *Journal of the American Ceramic Society*, 57 [10] (1974) 417-421.
- [55] B. Alapin, M. Ollig, J. Potschke, Thermomechanical properties of selected refractory materials, in: Proceedings of 46th Inter. Coll. Refr. Eurogress, Aachen, Germany, (2003), 107-112.
- [56] H. Harmuth, K. Rieder, M. Krobath, E. Tschegg, Investigation of the nonlinear fracture behavior of ordinary ceramic refractory materials, *Materials Science Engineering A*, 214 (1996) 53-61.

- [57] J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, Thermal treatment temperature and its influence on the thermal shock parameters of the refractory castables, *Interceram*, 51 [3] (2002) 186-189.
- [58] J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, M. Rigaud, Elevated temperature thermal shock parameters for refractories, *Interceram*, 51 [5] (2002) 322-326.
- [59] J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, Thermal shock resistance and fracture behavior of ZrB₂-based fibrous monolith ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [1] (2009) 161-166.
- [60] Z. Zhou, P. Ding, S. Tan, J. Lan, A new thermal-shock-resistance model for ceramics: establishment and validation, *Materials Science and Engineering A*, 405 (2005) 272-276.
- [61] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845.
- [62] M. Kalantar, G. Fantozzi, Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation of crack in high temperature, *Material Science and Engineering A*, 472 (2008) 273-280.
- [63] G. Aliprandi, *Materiaux Refractaires et Ceramiques Techniques*, Edition Septima, Paris, 1979.
- [64] L.A. Korobka, V.S. Šapovalov, V.A. Ustičenko, *Ogneupory*, Ed. 12, Metallurgiya, Moskva, 1978.
- [65] Z. Wang, C. Hong, X. Zhang, X. Sun, J. Han, Microstructure and thermal shock behavior of ZrB₂-SiC graphite composite, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 338-341.
- [66] F. Damhof, W.A.M. Brekelmans, M.G.D Geers, Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1309-1322.
- [67] A. Kovalcikova, J. Dusza, P. Sajgalik, Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2387-2394.
- [68] W.R. Davis, Measurement of the elastic constants of ceramics by resonant frequency methods, *Transaction of British Ceramic Society*, 67 (1968) 515-541.
- [69] D. Lewis, Comparison of critical DT values in thermal shock with R parameter, *Journal of the American Ceramic Society*, 63 [11-12] (1980) 713-714.
- [70] H. Hencke, J.R. Thomas, D.P.H. Hasselman, Role of material properties in the thermal stress fracture of brittle ceramics subjected to conductive heat transfer, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 [6] (1984) 393-398.
- [71] T.D. Volkov-Husović, R.M. Jančić, Z.V. Popović, Poređenje parametara otpornosti na lom sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod vatrostalnih materijala odabranog sastava, *Metalurgija*, 2 [3] (1996) 215-221.

5. Kavitacija

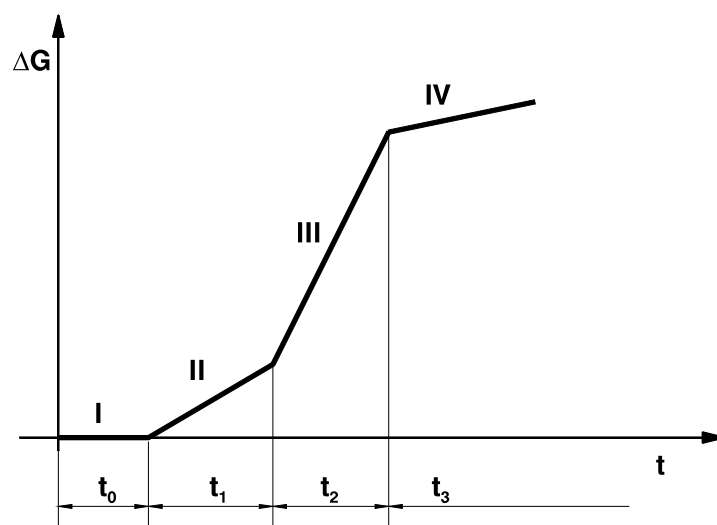
Kavitacija predstavlja nestacionaran proces stvaranja, rasta i kondenzacije (implozije) mehura unutar tečnosti. Početak nastajanja kavitacije vezan je za veličinu pritiska u tečnosti. Smanjenjem pritiska na kritičnu vrednost, odnosno kada pritisak dostigne vrednost isparavanja tečnosti na određenoj temperaturi, dolazi do pojave stvaranja mehura i taj trenutak se smatra početkom nastajanja kavitacije. Smanjenje pritiska tečnosti može biti prouzrokovano prekomernim padom pritiska ili lokalnim ubrzanjem struje tečnosti. Pri lokalnom ubrzanju tečnosti, brzina strujanja raste uz istovremeni pad pritiska, čime se stvaraju uslovi za nastajanje kavitacije. Struja tečnosti nosi sa sobom nastale mehurove pare. Kada dođu u polje povećanog pritiska, prestaju uslovi za opstanak mehurova pare i dolazi do njihove kondenzacije (implozije). Ako se kondenzacija završava blizu površine čvrstog tela ili na njoj, dolazi do pojave razaranja materijala i ta pojava dobila je naziv kavitaciona erozija [1-9].

Proces kojim se materijal odvaja od čvrste površine naziva se kavitaciona erozija, a rezultujuće oštećenje nazvano je kavitaciono oštećenje. Kavitaciona oštećenja primećena su na brodskim propelerima i hidroprofilima; na branskim prelivima, ventilima, tunelima i drugim hidrauličnim strukturama, na hidrauličnim pumpama i turbinama. U hidrosistemima, velika suženja u prolazu tečnosti prouzrokuju kavitaciono oštećenje nizvodno od prolaza i u ventilima, zatvaračima, ležištima i razmenjivačima toplote. Oštećena površina delova hidrauličnih mašina izloženih kavitaciji može da se menja brzo što se tiče dimenzija, od nekoliko kvadratnih milimetara do nekoliko kvadratnih metara. Trajanje procesa oštećenja kreće se od nekoliko minuta do nekoliko hiljada radnih sati [1,6,9-12].

Svrha većine laboratorijskih metoda kavitacione erozije jeste da se predvidi ponašanje materijala tokom dejstva kavitacije. Prednosti ovih metoda su praćenje stepena erozije pri kavitaciji za kraće vreme trajanja ispitivanja (4 – 6 h) nego što je to u realnim uslovima, mala veličina uređaja i mala energija [1,2].

Brzina kavitacione erozije meri se kao gubitak mase ili zapremine materijala u jedinici vremena, a za definisanje brzine kavitacione erozije koriste se dijagrami vreme ispitivanja – gubitak mase. Gubitak mase nastale kavitacionim oštećenjem nanosi se na ordinatu, a vremenski intervali dati su na apscisi. Metodom najmanjih kvadrata tačke dijagrama aproksimirane su pravom linijom čiji tangens nagiba pokazuje gubitak mase materijala u periodu vremena delovanja kavitacije, što predstavlja brzinu kavitacione erozije [1].

Kinetička kriva dobijena eksperimentalnim putem, prikazana slikom 11, koja daje vezu između gubitaka mase i vremena dejstva kavitacije, podeljena je na četiri perioda [1].



Slika 11. Karakteristična kriva kavitacionog razaranja

Prvi period (t_0) je tzv. inkubacioni period, kada praktično ne dolazi do gubitka mase usled kavitacije, a energija udara se u ovom periodu uglavnom troši na plastičnu deformaciju sa primetnom pojavom mikro i makro reljefa. Erozijsko oštećenje većine materijala se ne uočava kao gubitak mase tokom inkubacionog perioda.

Drugi period (t_1) je period početka prvih neznatnih razaranja površinskog sloja praćenog minimalnim gubitkom mase. Površina izložena kavitaciji ima na sebi veći broj malih nepravilnih kratera.

Treći period (t_2) predstavlja period ubrzanog razaranja, praćenog izraženim gubitkom mase. Sitni krateri nastali u prethodnom periodu se spajaju obrazujući čitave jame na površinskom sloju izloženom kavitaciji.

Četvrti period (t_3) je period u kome dolazi do usporenog razaranja, ali se krateri i dalje spajaju i stvaraju velike šupljine na površini izloženoj dejstvu kavitacije.

Dužina perioda inkubacije i maksimalni stepen oštećenja zavise od intenziteta kavitacije, svojstava materijala, i u najmanjem stepenu od prvobitnog stanja površine. Glatka površina često produžava period inkubacije, ali ne utiče na vrednost maksimalnog stepena oštećenja. Niska hidrodinamička pojačanja, hemijske reakcije materijala i okoline mogu takođe uticati na stepen oštećenja [1].

Inkubacioni period se najverovatnije poklapa sa vremenom potrebnim da se deformacionim ojačavanjem razvije podpovršinski sloj. U ovom periodu se samo javljaju površinska oštećenja oblika jamica nastala gubitkom mikroskopskih čestica, sa različitim mesta na površini. Kada počne gubitak mase, karakteristike površine se menjaju, javljaju se pukotine, duboke jamice i zamor postaje očigledniji. Tačan mehanizam zavisi od svojstava materijala i hidrodinamičkog intenziteta. Smanjenje nivoa oštećenja se verovatno javlja kada površina postane toliko hrapava, da je intenzitet pojedinačnih udara smanjen prisustvom tečnosti zadržane između deformacionih grebena ili smanjen samim grebenima. Napredovanje nivoa kavitacione erozije prouzrokuje karakteristična oštećenja oblika saća [1].

Na osnovu navedenih činjenica može se zaključiti da je razaranje materijala sporije, a time i duži vek trajanja elemenata izloženih kavitaciji, ukoliko je inkubacioni period duži. Prema tome, za ocenu otpornosti materijala na kavitaciju moguće je uslovno uzimati njegov inkubacioni period.

Otpornost materijala na dejstvo kavitacije – brzina erozije, menja se u širokim granicama, a zavisi od njegovih fizičkih i mehaničkih svojstava, hemijskog sastava i strukture, kao i od hidrodinamičkih uslova strujanja i svojstava tečnosti. Ispitivanje otpornosti materijala na dejstvo kavitacije neposredno na objektima, tj. u stvarnim uslovima, pokazuje najverodostojnije rezultate. S obzirom da ovaj način ispitivanja kavitacione erozije zahteva dug vremenski period (utvrđivanje gubitka mase može se raditi samo za vreme generalnih remonta), komplikovanu kontrolu i velike troškove, ovaj način ispitivanja otpornosti materijala na dejstvo kavitacije u radnim uslovima nije našao praktičnu primenu. Zbog toga je razvijeno više metoda za laboratorijsko ispitivanje otpornosti materijala na dejstvo kavitacije [1].

Literatura

[1] Marina Dojčinović, *Doktorska disertacija: Uticaj strukture na mehanizam razaranja čelika pod dejstvom kavitacije*, (2007), TMF, Univerzitet u Beogradu.

[2] M. Dojčinović, T. Volkov Husović, Cavitation damage of the medium carbon steel: Implementation of image analysis, *Material Letters*, 62 (2008) 953-956.

- [3] S. Hattori, H. Mori, T. Okada, Quantitative evaluation of cavitation erosion, *Journal of Fluid Engineering*, Transaction ASME, 120 [1] (1998) 179-185.
- [4] T. Okada, S. Hattori, *Proceeding of the International Symposium on Aerospace and Fluid Science*, Sendai, Japan, 1993, 347.
- [5] K. Steller, Proceeding of the 6th International Conference on Erosion by Liquid and Soil Impact, Cambridge, UK, 1983., 121
- [6] M. Dojčinović, S. Marković, The morphology of cavitation damage of heat-treated medium carbon steel, *Journal of Serbian Chemical Society*, 71 (8-9) 977-984 (2006).
- [7] K. Kondoh, J. Umeda, R. Watanabe, Cavitation resistance of powder metallurgy aluminium matrix composite with AlN dispersoids, *Materials Science and Engineering A*, 499 (2009) 440-444.
- [8] A. Karimi, J.L. Martin, *International Metal Review* 31 (1) (1986) 1.
- [9] G. Bregliozzi, A.D. Schino, S.I.-U. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes, *Wear* 258 (2005) 503-510.
- [10] F.G. Hammit, *Cavitation and Multiphase Flow Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [11] R.T. Knapp, J.W. Daily, F.G. Hammit, *Cavitation*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [12] T. Okada, Y. Iwai, S. Hattori, N. Tanimura, Relation between impact load and the damage produced by cavitation bubble collapse, *Wear*, 184 [2] (1995), 231-239.

6. Eksperimentalne metode ispitivanja

Cilj ove teze bio je da se prati ponašanje niskocementnog vatrostralnog betona podvrgnutog testu na termošok i ispitivanju otpornosti na kavitaciju (destruktivne metode), dok se karakterizacija materijala tokom ispitivanja i praćenje nivoa degradacije betona izvodilo uglavnom nedestruktivnim metodama (ultrazvučna merenja i analiza slike). Na osnovu rezultata dobijenih nedestruktivnim metodama urađeni su modeli za promenu pritisne čvrstoće betona tokom termošoka. Rezultati čvrstoće betona dobijeni računskim putem iz modela su upoređeni sa rezultatima dobijenim klasičnim destruktivnim metodama. S obzirom da stepen oštećenja betona nije direktno merljiva veličina, primena različitih tehnika i metoda koje bi omogućile merenje različitih parametara osetljivih na oštećenja, već godinama se nalazi u fokusu mnogobrojnih istraživanja.

6.1 Klasične metode ispitivanja polaznih komponenata i vatrostralnog betona (destruktivne)

Sledeće klasične metode su primenjene sa ciljem ispitivanja polaznih komponenata i uzoraka vatrostralnog betona: hemijska analiza, analiza granulometrijskog sastava, određivanje prividne poroznosti, upijanja vode i zapreminske mase, ispitivanje pritisne i savojne čvrstoće, mineraloška analiza, određivanje specifične površine, vatrostalnosti, vatrostalnosti pod pritiskom, termostabilnosti, otpornosti na kavitaciju.

6.1.1 Hemijska analiza

Hemijska analiza u okviru ovog rada obuhvatila je određivanje sastava polaznih sirovina i dobijenog vatrostralnog betona. Sadržaji SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 i MgO su određeni metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS), a sadržaji Na_2O i K_2O metodom atomske emisije spektrofotometrije (AES).

Priprema uzoraka sirovina za hemijsku analizu sastojala se u uzorkovanju metodama četvrtanja i šah polja, a zatim u mlevenju dobijenih uzoraka u ahatnom rajberu

visokoenergetskog vibro mlina "KHD HUMBOLDT WEDAG", u trajanju od 7 minuta. Uzorci betona pripremani su za hemijsku analizu nakon mehaničkih ispitivanja, drobljenjem i mlevenjem kockica, na isti način kao i polazne komponente.

Korišćen je atomski apsorpcioni spektrofotometar AANALYST 300. Hemijska analiza je urađena prema standardizovanim i dokumentovanim metodama: sadržaji Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 urađeni su gravimetrijskom metodom prema SRPS B.D8.205 1987., sadržaji MgO , CaO kompleksimetrijskom metodom prema SRPS B.D8.205 1987. i sadržaji Na_2O , K_2O atomskom emisionom spektrofotometrijom prema [1,2]; gubitak žarenjem urađen je prema SRPS B.98.510.

6.1.2 Analiza granulometrijskog sastava

Jedna od najvažnijih karakteristika suve mešavine vatrostalnih betona je veličina čestica svih komponenata betona i raspodela veličine zrna (frakcije), tako što disperznost betonske mešavine direktno utiče na svojstva betona. Naime, u zavisnosti od granulometrijskog sastava suve betonske mešavine zavisi gustina pakovanja čestica u betonu, a samim tim i fizička i mehanička svojstva dobijenog betona.

Analiza granulometrijskog sastava svih frakcija agregata, izuzev frakcije 0 - 0,02 mm, rađena je sitovnom analizom tj. prosejavanjem na laboratorijskoj seriji sita tipa Tyler i laboratorijskom vibro-tresaču [MLW]. Sitovna analiza predstavlja najčešće korišćenu metodu određivanja granulometrijskog sastava grubozrnog materijala. Analiza je rađena na uzorcima mase 100 g, prema standardnoj metodi SRPS B. B8. 050: 1972. Postupak se zasniva na tome što se nakon završenog prosejavanja meri ostatak na svakom situ i izračunavaju ostaci na situ u procentima. Takođe se izračunava i procenat prolaza na svakom situ, na osnovu čega se crta granulometrijska kriva. Ovom metodom se disperznost iskazuje sadržajem frakcija na kontrolnim sitima određenih dimenzija otvora.

Granulometrijski sastav pločaste glinice sitnozrne frakcije $< 20 \mu\text{m}$ i reaktivne glinice određen je suvom vazдушnom metodom, za gustinu $3,3 \text{ g/cm}^3$. S obzirom da frakcija $< 20 \mu\text{m}$ ima gustinu $3,79 \text{ g/cm}^3$, a reaktivna $3,86 \text{ g/cm}^3$, dobijene vrednosti granulometrijskog sastava verovatno pokazuju neku manju grešku.

6.1.3 Prividna poroznost, upijanje vode i zapreminska masa

Prividna poroznost, upijanje vode i zapreminska masa predstavljaju važne karakteristike vatrostalnih betona od kojih zavise fizička, mehanička, toplotna i druga svojstva. Na osnovu izmerenih vrednosti ovih veličina može se oceniti stepen sinterovanja vatrostalnog betona. Sva tri parametra određivana su prema standardnoj laboratorijskoj proceduri SRPS B.D8.302.

Većina keramičkih i vatrostalnih materijala sadrži otvorene, zatvorene ili poluotvorene pore, mikropukotine ili kapilare, tako da se njihova gustina dosta razlikuje od stvarne gustine materijala. Gustina poroznih materijala predstavlja odnos mase i zapremine bez pora i zavisi od gustine pakovanja čestica u strukturi.

Zapreminska težina poroznog materijala je masa jedinice zapremine računata sa porama i šupljinama. Zapremina vodom zasićenog uzorka koji se ispituje može se odrediti u sudu sa vodom koji omogućava tačnost merenja zapremine na $\pm 0,25 \text{ cm}^3$ ili pomoću hidrostatičke vage.

$$\gamma = \frac{m}{V} = \frac{m}{(V_m + V_p)} \quad (22)$$

gde je γ - zapreminska masa (g/cm^3), m - masa suvog uzorka (g), V - zapremina istisnute vode (cm^3).

Upijanje vode se određuje istovremeno sa zapreminskom masom, prema formuli (23):

$$U = \frac{G_v - G_s}{G_s} \cdot 100 \% \quad (23)$$

gde je U - upijanje vode, G_v - masa ispitivanog uzorka zasićenog vodom (g), G_s - masa ispitivanog uzorka posle sušenja (g).

Poroznost predstavlja odnos izražen u procentima između zapremine svih pora i šupljina sadržanih u nekom uzorku prema zapremini ispitivanog uzorka zajedno sa porama i šupljinama.

Poroznost se određuje prema formuli i smatra se ukupnom poroznošću:

$$P = \left(1 - \frac{\gamma}{\rho}\right) \cdot 100 \% \quad (24)$$

gde je P - poroznost (%), γ - zapreminska masa (g/cm^3); ρ - gustina (g/cm^3).

Prividna poroznost podrazumeva odnos zapremine pora i šupljina ispunjenih destilovanom vodom na propisanoj temperaturi i atmosferskom pritisku prema zapremini materije zajedno sa porama i šupljinama. Izražava se u procentima i predstavlja zapreminu otvorenih pora u odnosu na ukupnu zapreminu zajedno s porama. Prividna poroznost se izračunava prema formuli (25):

$$P_p = \frac{G_v - G_s}{\rho V} 100 \% \quad (25)$$

gde je P_p - prividna poroznost (%), G_v - masa ispitivanog uzorka zasićenog vodom (g), G_s - masa ispitivanog uzorka posle sušenja (g), ρ - gustina vode (g/cm^3), V - zapremina uzorka zajedno sa porama i šupljinama (cm^3).

6.1.4 Mehanička svojstva

Tehnologija i režim žarenja vatrostalnih materijala mogu imati veliki uticaj na čvrstoću. Generalno, za vatrostalne materijale se može reći da imaju veliku čvrstoću i najčešće visoke vrednosti Jungovog modula, ali to ne znači da imaju stalan odnos čvrstoće i Jungovog modula (σ/E), koji je značajan prilikom određivanja otpornosti materijala na termošok.

Prilikom hlađenja vatrostalnih materijala najopasnija su zatezna naprezanja, dok su pri zagrevanju od presudnog značaja smicajna naprezanja. Pošto je kompresiono naprezanje četiri do osam puta veće od zatezne čvrstoće, prskanje usled dejstva pritiskog (kompresionog) naprezanja nije zanemarljivo. Zatezna čvrstoća se može izmeriti upotrebom više metoda ispitivanja (test zatezanja i opterećenja, torzioni test) [3].

Pritisna čvrstoća

Vatrostalni materijali imaju veoma različite vrednosti za pritisnu čvrstoću. Vrednosti su manje ukoliko je poroznost materijala veća. Pritisna čvrstoća vatrostalnih materijala predstavlja izračunato naprezanje koje proizvodi maksimalna pritisna sila na jedinicu prvobitnog poprečnog preseka. Ispitivanje je urađeno prema standardnoj proceduri SRPS B.D8.304.

Otpornost na pritisak se izražava u N/mm^2 ili Pa. Uzorci za ispitivanje dobijeni su izlivanjem betona u kalupe oblika kocke, dimenzija 40 x 40 x 40 mm i 100 x 100 x 100 mm. Pored toga, za merenje pritisne čvrstoće korišćeni su i delovi koji su ostali nakon lomljenja prizmi 160 x 40 x 40 mm prilikom ispitivanja betona na savojnu čvrstoću. Kod merenja pritisne čvrstoće važno je da suprotne strane uzorka koji se ispituje budu apsolutno paralelne. Uzorak se postavlja u presu i podvrgava pritisku koji postepeno i ravnomerno raste brzinom koja je definisana standardom ($20 \text{ kp/cm}^2/\text{s}$), do pucanja uzorka. Opterećenje mora da deluje upravno na pritisnu površinu epruvete, u pravcu njene ose. Pritisna čvrstoća se izračunava kao odnos maksimalne pritisne sile i površine prvobitnog poprečnog preseka uzorka.

$$\sigma = \frac{F_p}{A} \quad (26)$$

gde je σ - otpornost na pritisak (N/mm^2 ili Pa), F_p - sila kod loma (N) i A - površina uzorka (mm^2).

Prilikom izlaganja vatrostalnog materijala termošoku dolazi do promene nekih osobina, među njima i pritisne čvrstoće. U cilju određivanja nivoa promene i provere primenjenih modela za proračun pada čvrstoće, izvršena su merenja pritisne čvrstoće vatrostalnog betona. Za svaku temperaturu nege i sinterovanja, kao i posle svakih 5 ciklusa termošoka, određivanje pritisne čvrstoće je ispitivano na 3 uzorka, dok je kao rezultat uzeta i u ovom radu prikazana aritmetička sredina zaokružena na ceo broj.

Savojna čvrstoća

Vatrostalni materijal je u praksi retko izložen opterećenju na savijanje, s obzirom da se ovo opterećenje izbegava prilikom ugradnje. Međutim, to je važan podatak koji zajedno sa vrednostima za otpornost na pritisak i drugim mehaničkim svojstvima daje sliku o kvalitetu vatrostalnog materijala.

Savojna čvrstoća vatrostalnih materijala predstavlja naprezanje koje proizvodi savojni moment maksimalnog opterećenja (F), pod kojim bi se uzorak oblika prizme slomio, izračunato u odnosu na prvobitni poprečni presek epruvete. Eksperimentalno određivanje savojne čvrstoće urađeno je prema standardnoj metodi ispitivanja SRPS B.D8.307.

Za određivanje vrednosti savojne čvrstoće korišćeni su uzorci oblika prizmi 160 x 40 x 40 mm (tri tačke naprezanja) dobijeni izilvanjem betona u standardne kalupe, negovanjem na sobnoj temperaturi (20 °C) i sinterovanjem na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C u trajanju od 3 sata. Ispitivani uzorak se stavlja na odgovarajuću presu kojom se postiže ravnomerno povećanje pritiska od 50 N/mm². Uzorak se postavlja na dva čelična valjka prečnika 30 mm čije su ose međusobno udaljene 250 mm. Oba valjka moraju biti pokretana oko svojih osa. Uzorak se opterećuje čeličnim poluvaljkom prečnika 30 mm. Poluvaljak se pričvršćuje na gornji pritiskivač prese. Opterećenje mora biti tačno na sredini između oslonaca probnog tela. Vrednost za otpornost na savijanje dobija se iz obrasca:

$$\sigma_s = \frac{3F_s \cdot L}{2d \cdot b^2} \quad (27)$$

gde je σ_s -otpornost na savijanje (N/mm²), F_s -sila pri lomu (N), L-rastojanje između osa čeličnih valjaka (mm), d-visina poprečnog preseka tela (mm), b-širina poprečnog preseka tela (mm).

Za svaku temperaturu nege i sinterovanja, kao i posle svakih 5 ciklusa termošoka urađeno je po 3 uzorka ispitivanja savojne čvrstoće, dok je kao rezultat uzeta aritmetička sredina zaokružena na ceo broj.

6.1.5 Mineraloška analiza (XRD)

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje mineraloškog sastava polaznih komponenata i praćenje faznog sastava uzoraka. ICCD kartice su korišćene za identifikaciju kristalnih faza u betonu. Uzorci polaznih komponenata su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW - 1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25 s, u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena naponom od 40 kV i strujom 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Promene faznog sastava betona, odnosno matriksa betona, na različitim temperaturama sinterovanja praćene su rendgenskim difraktometrom marke "SIMENS", model D 500, dok su intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja mereni na sobnoj temperaturi u intervalima $0,03^\circ \theta$ i vremenu od 0,6 s, u opsegu $3^\circ - 65^\circ 2\theta$.

6.1.6 Specifična površina (BET)

Specifična površina reaktivne glinice i kalcijum - aluminatnog cementa određena je iz adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota ($- 196^\circ \text{C}$). Za ova merenja korišćena je Mak Beonova (Mc Bain) vaga. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa određivana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra. Pre početka merenja uzorak je degaziran na 120°C i vakumiran u toku 24 sata. Postignut vakuum je meren pomoću Pirani merača (opseg merenja od $5,6 \text{ mbar} \times 10^{-3}$ do $1 \times 10^3 \text{ mbar}$), sa greškom merenja od 2 % (za pritisak $\leq 10^{-2} \text{ mbar}$). U opsegu veličine reda mbar, merenje pritiska vršeno je živinim manometrom. Analiza rezultata podrazumevala je određivanje specifične površine uzorka korišćenjem BET jednačine. Raspodela pora određena je iz desorpcione grane izoterme korišćenjem BJH metode. Pokazalo se da je adsorpcija jako mala i da nema smisla crtati izotermu jer se kod ovako malih površina ona ne pokazuje, tako da nema smisla raditi dalje analizu poroznosti koje naravno nema.

6.1.7 Vatrostalnost

Vatrostalnost nekog materijala izražava njegovu otpornost prema topljenju, omekšavanju i deformaciji pod uticajem visokih temperatura. Prema standardu za određivanje vatrostalnosti (SRPS B.D8.300) koriste se Segerove piramide koje imaju već utvrđenu vatrostalnost, tako da se vatrostalnost probnih tela određuje uporednim ispitivanjem. Kod monolitnih materijala se piramide pripremaju tako što se suva mešavina svih komponenata u definisanom odnosu fino usitni i od njih se dalje prave piramide koje su po veličini i obliku jednake Segerovim. Što se tiče opeka, iz njih se isecaju piramide iste veličine kao Segerove, pri čemu je osnovna struktura tela sačuvana. Segerove piramide su trostrane, sa tačno određenim hemijskim i mineraloškim sastavom, tako da im je vatrostalnost poznata. Zajedno sa Segerovim piramidama uzorci se zagrevaju u kriptomnoj peći. Vatrostalnost ispitivane piramide odgovara vatrostalnosti Segerove piramide ako je ponašanje u peći isto, odnosno ako piramide imaju isti položaj ili se kao vrednost za vatrostalnost uzima srednja vrednost dve Segerove piramide kojima se ispitivana piramida po svom položaju približava.

6.1.8 Vatrostalnost pod pritiskom

Ispitivanje vatrostalnosti pod pritiskom služi za procenu ponašanja vatrostalnih materijala pri porastu i zadržavanju na visokim temperaturama, pri uslovima konstantnog opterećenja. Za ispitivanje prema standardu SRPS B.D8. 303, koristi se uzorak oblika cilindra dimenzija 50 x 50 mm, najčešće isečen iz uzorka većih dimenzija (opeke). Uzorak se zagreva pod opterećenjem od 0,2 N/mm² u kriptomnoj peći. Temperatura u peći se povećava brzinom od 15 °C/min do 1000 °C, a iznad 1000 °C, brzinom 8 °C/min. Promene u visini uzorka se registruju povećanjem od 10 puta na regulatoru, koji je deo aparature za ispitivanje. Iz promena na dobijenom dijagramu izvode se dva rezultata: Ta-temperatura koja označava početak omekšavanja, tačka koja je za 3 mm po ordinati udaljena od maksimuma krive i Tc - temperatura koja je za 200 mm udaljena od maksimuma, tj. 10 puta veće vrednosti u odnosu na dimenzije epruvete.

6.1.9 Termostabilnost

Korišćena je standardna metoda ispitivanja postojanosti odabranih materijala na nagle promene temperature, SRPS B. D8. 319. Uzorci betona, oblika kocke 40 x 40 x 40 mm se unose u električnu peć zagrejanu na 950 °C gde se ostavljaju da stoje 40 minuta i zatim naglo hlade potapanjem u tekuću vodu na dubinu od 50 mm. Temperatura vode u kojoj se uzorci hlade iznosi 10 - 25 °C; uzorci se u vodi zadržavaju oko 3 minuta, nakon čega se ponovo stavljaju u peć zagrejanu na 950 °C. Postupak zagrevanja i hlađenja se ponavlja sve dok se čeona strana uzorka ne raspadne na 50 % prvobitne površine, sem u posebnim slučajevima kada se sa ispitivanjem ide do kraja, do potpune degradacije uzorka. U ovom slučaju se za rezultat ispitivanja uzima broj promena koje je epruveta izdržala do momenta raspadanja. Ovaj metod je sličan proceduri opisanoj u PRE Refractory Materials Recommendations 1978 (PRE/R5 Part 2).

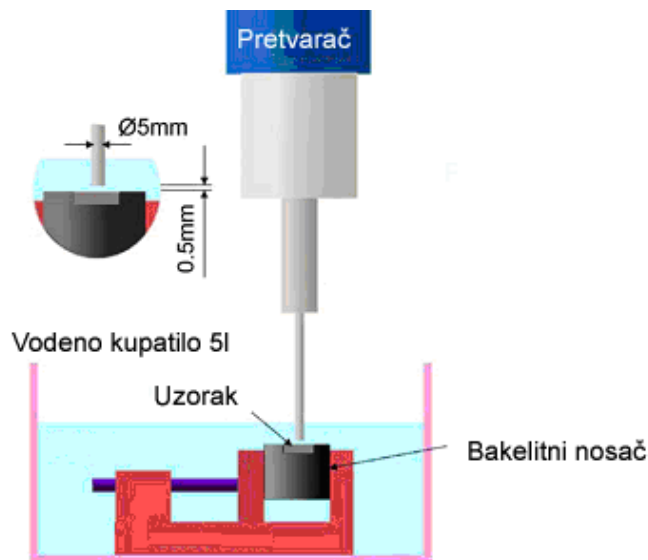
Na svakih 5 ciklusa, za svaku temperaturu sinterovanja, odvajano je po tri uzorka (kocke) za analizu stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka, pritiskne čvrstoće i poroznosti, dok će u ovoj tezi biti prikazana srednja vrednost ovih merenja.

6.1.10 Kavitacija

U okviru ove teze analizirana je morfologija kavitacionog oštećenja sinterovanog niskocementnog betona. Eksperiment je vođen primenom modifikovane ultrazvučne metode, slika 12.

Generator visokofrekventne struje izlazne snage 360 W, generiše struju čija je frekvencija 20 - 50 kHz i koja se održava konstantnom sve vreme ispitivanja. Strujom visoke frekvencije vrši se napajanje elektrostrikcionog pretvarača-konvektora u kome se preko piezo - električnog elementa (cirkonijum - titanat) struja visoke frekvence pretvara u mehaničke vibracije.

Amplituda ovih vibracija se pomoću koncentratora, kruto vezanog za pretvarač, povećava u odnosu 1 : 8. Koncentrator prečnika \varnothing 16 mm, svojim donjim krajem uronjen je u vodeno kupatilo. Kod ove metode uzorak materijala koji se ispituje ima otvor \varnothing 2 mm kroz koji struji tečnost, a uzorak je postavljen ispod čeone površine koncentratora vibracija sa zazorom. Ispod čeone površine koncentratora i stacionarnog probnog uzorka, obrazuje se jaka kavitaciona zona. Voda se dovodi pumpom kroz otvor na uzorku u vodeno kupatilo, hladi uzorak i održava njegovu temperaturu konstantnom, dok ujedno svojim stalnim protokom stvara polje pritiska koje podstiče imploziju kavitacionih mehura na površini ispitivanog uzorka. Na ovaj način probni uzorak nije izložen mehaničkim naprezanjima u toku ispitivanja.



Slika 12. Šema uređaja za ispitivanje kavitacione otpornosti

Kavitaciono razaranje materijala kod ove metode izvodi se sa preporučenim standardnim vrednostima sledećih parametara [4,5]:

- Frekvencija mehaničkih vibracija $20 \pm 0,2$ kHz
- Amplituda mehaničkih vibracija na vrhu koncentratora 50 ± 2 μ m
- Zazor između probnog uzorka i koncentratora 0,5 mm
- Protok vode 5 - 10 ml/s
- Temperatura vode u kupatilu 25 ± 1 °C.

Uzorak se smešta ispod koncentratora mehaničkih vibracija na odstojanju 0,5 mm. Gubitak mase tokom dejstva kavitacije se prati analitičkom vagom tačnosti $\pm 0,1$ mg. Pre merenja, uzorci se suše do konstantne mase. Merenje se izvodi na pojedinačnom uzorku nakon svakih 30 minuta ispitivanja kavitacije. Rezultati su prikazani tako što se na ordinatu nanose vrednosti gubitka mase, dok se na apscisu unose vrednosti za vreme izlaganja materijala dejstvu kavitacije, gde su prave linije nacrtane metodom najmanjih kvadrata [4-6]. Tačka na kojoj linearna kriva seče apscisu pokazuje inkubacioni period tj. vreme koje protekne do nastanka oštećenja materijala. Za svaku temperaturu sinterovanja ispitivana su po tri uzorka, dok rezultati predstavljaju srednju vrednost ovih merenja. Ukupno vreme trajanje ispitivanja bilo je 4 sata.

Različite vrste materijala (metalni, neorganski i kompozitni) se koriste u uslovima gde je pored ostalih svojstava potrebno da imaju dobru kavitacionu otpornost. Jedan od ciljeva ove teze bio je ispitivanje mogućnosti primene niskocementnog betona u uslovima gde se zahteva dobra otpornost na kavitaciju. Takođe, urađena je analiza ponašanja materijala pod dejstvom kavitacije i procena veka trajanja materijala u takvim uslovima. Poseban aspekt teze bazirao se na analizi i vezi strukture ispitivanih materijala sa razaranjem pod dejstvom kavitacije. Stepen razaranja uzorka pod dejstvom kavitacije praćen je primenom nedestruktivnih metoda ispitivanja. Uzorci su snimani pre početka, u toku i na kraju ispitivanja. Nakon toga, promene na površini uzorka tokom ispitivanja na kavitaciju praćene su na osnovu dobijenih mikrofotografija, primenom programa za analizu slike. Cilj je bilo tumačenje kavitacionog erozionog ponašanja niskocementnog betona u laboratorijskim uslovima.

Mnogi materijali u radnim uslovima trpe razaranje pod dejstvom kavitacije, koja predstavlja aktuelan problem uređaja čiji su elementi propeleri, lopatice turbina, pumpe i sl. Najčešće su ovi delovi izrađeni od metalnih materijala, ali razvoj materijala i projektovanje novih materijala idu u cilju zamene metalnih materijala kompozitnim, neorganskim ili keramičkim materijalima specijalnih osobina. Zbog toga postoji potreba proučavanja i drugih grupa materijala, i njihovog ponašanja pod dejstvom kavitacije u cilju boljeg sagledavanja mehanizma razaranja koji se javljaju pod dejstvom kavitacije, razvoja metoda za njihovo praćenje, kao i mogućnosti za poboljšavanje pojedinih svojstava materijala koja imaju za cilj dobijanje materijala sa poboljšanim svojstvima otpornosti na dejstvo kavitacije.

6.2 Nedestruktivne metode

Razvoj i primena visoko kvalitetnih sirovina za proizvodnju vatrostalnih proizvoda vodio je korišćenju nedestruktivnih metoda za karakterizaciju oštećenja materijala, naročito tokom ispitivanja otpornosti na termošok. Između brojnih nedestruktivnih metoda, merenje brzine prostiranja ultrazvuka oduvek je privlačilo najveću pažnju [7-9]. Razvijene su semi - empirijske jednačine koje povezuju ultrazvučnu brzinu ili modul elastičnosti sa čvrstoćom ili porozitetom vatrostalnog materijala [7,10]. Druga važna nedestruktivna metoda za procenu stepena oštećenja materijala tokom termošoka jeste analiza slike [3]. U okviru ove teze primenjene su navedene nedestruktivne metode i razvijeni su matematički modeli za predviđanje veka trajanja [11-27].

Primena nedestruktivnih metoda za određivanje mehaničkih svojstava vatrostalnih materijala danas postaju sve značajnije, imajući u vidu njihove prednosti kao što su cena ispitivanja, efektivno vreme kontrole kvaliteta i procene kvaliteta uzorka. Ultrazvučne metode ispitivanja su deo nedestruktivnih metoda, kojima je moguća detekcija defekata ili oštećenja [15].

Prednosti nedestruktivnih metoda ispitivanja materijala u odnosu na klasične postupke su sledeće:

- ◆ Obezbeđuju očuvanje celine uzorka na kom se vrši ispitivanje (uzorak se tokom ispitivanja ne oštećuje, i ne smanjuje mu se nosivost);
- ◆ Moguća su merenja na velikom broju mernih mesta, a takođe postoji mogućnost višekratnog ponavljanja merenja, tako da se promene u uzorku mogu pratiti kako tokom izvođenja, tako i u fazi eksploatacije materijala;
- ◆ Izvođenje merenja i dobijanje rezultata je moguće u veoma kratkom vremenskom intervalu;
- ◆ Omogućava određivanje karakteristika materijala u svakoj dostupnoj tački uzorka;
- ◆ Mogu da se primene na standardnim uzorcima, tako da u tom slučaju postoji mogućnost poređenja dobijenih rezultata sa rezultatima dobijenim klasičnim metodama ispitivanja na osnovu čega se utvrđuje tačnost merenja, kao i mogućnost definisanja zavisnosti između tražene fizičke veličine koja se meri i traženog svojstva. Prvo se vrši ispitivanje metodom bez razaranja, pa se nakon toga isti uzorci ispituju primenom odgovarajuće klasične metode.
- ◆ Mogu se koristiti van laboratorije.

6.2.1 Modul elastičnosti

Merenje ultrazvuka i modula elastičnosti na povišenim temperaturama ima široku primenu još od pedesetih i šezdesetih godina XX veka. Ault i Ueltz su popularizovali metod zamene žice za visoke temperature sa indukovanom rezonansom. Mong i Pendergast su našli odlično slaganje između modula elastičnosti određeno u 4 tačke i onog koji je određen rezonantnom metodom. Promene u zvučnom modulu na visokim temperaturama u betonu povezuju se sa promenama kao što su dehidratacija, sinterovanje, konverzija amorfne glinice u γ - Al_2O_3 i sl. Većina merenja modula elastičnosti se odvijaju praćenjem pulsa zbog jednostavnog merenja i sposobnosti da uređaj koji je portabilan može da se koristi kao detektor prskotina [28]. Primena merenja brzine ultrazvučnog pulsa (signala), nakon pedesetih godina, postaje veoma česta kao nedestruktivna metoda u karakterizaciji i praćenju promena osobina vatrostalnih materijala [14]. S obzirom na to da prskotine imaju veliki uticaj na brzinu ultrazvuka i Jungov modul materijala, njihova merenja mogu da se koriste za praćenje razvoja stepena oštećenja usled termošoka [15].

Prilikom analize otpornosti na naprezanje usled termošoka, korišćena je pretpostavka da je materijal idealno elastičan (nema plastičnog ili viskozog toka) i da se pokorava Hukovom zakonu, do prelomne čvrstoće. Za krte keramičke i vatrostalne materijale, ova aproksimacija je sasvim zadovoljavajuća pogotovu na niskim temperaturama kada je Jungov modul elastičnosti skoro nezavisan od temperature. Kada se temperatura povećava, dolazi do opadanja vrednosti Jungovog modula usled relaksacije na granicama zrna, a na znatno višim temperaturama se javlja i plastičan i viskozni tok. Na povišenim temperaturama kada dolazi do pojave plastičnog toka, raspodela naprezanja je drugačija od pretpostavljene (linearne) i dolazi do sniženja vrednosti modula elastičnosti.

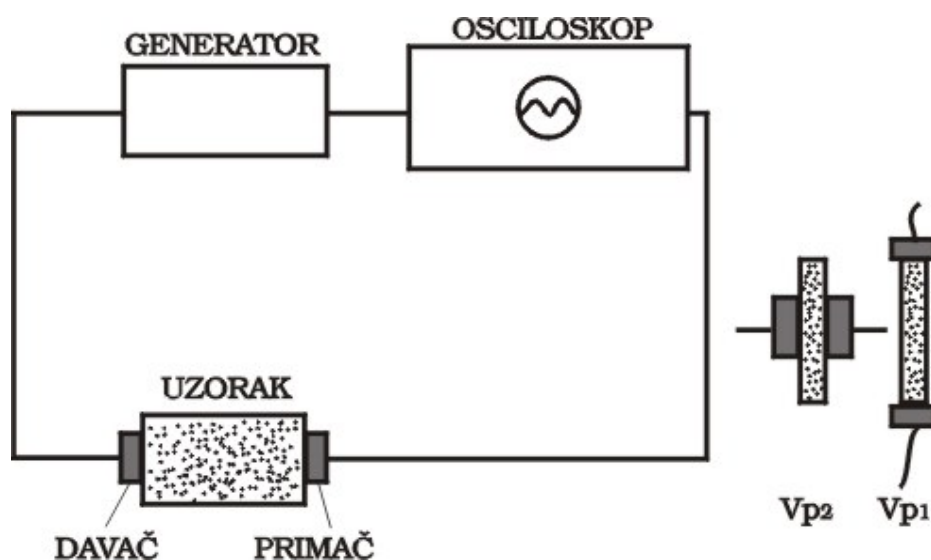
Uslovi eksploatacije vatrostalnih materijala su povezani sa visokim temperaturama, kao i njihovim promenama koje mogu biti spore ili brze. Takve promene, a naročito nagle promene temperature vatrostalnog materijala dovode do pojave i/ili kvazistatičkog ili dinamičkog rasta prskotina, što rezultuje smanjenjem čvrstoće materijala. Poznato je da pojava mikro i makro prskotina ima uticaja na brzinu zvuka, kao i Jungov modul materijala. Razvoj oštećenja usled termošoka, na taj način se može pratiti direktno, merenjem neke od navedenih mehaničkih

karakteristika. Promene u strukturi mogu se detaljno pratiti prolaskom ultrazvučnog signala izazvanog od strane transmitera kroz uzorak betona koji je smešten u test ćeliji. Signal može da se detektuje na suprotnoj strani uzorka odnosno ćelije specijalnim detektorom. Na taj način se meri brzina signala [29].

Osnovna teorija koja povezuje karakterističnu brzinu zvuka kroz materijal je data od strane Rajlija [30]. Predložena metodologija počiva na dva osnovna principa ultrazvučnog ispitivanja: rezonantna tehnika (vibracije) i određivanje brzine prolaženja talasa kroz materijal [10,31-34]. Ovaj drugi slučaj se odnosi na metodu koja će biti detaljnije objašnjena.

Određivanje dinamičkog modula elastičnosti ultrazvučnom metodom

U ovoj tezi primenjeno je praćenje ponašanja materijala po dubini primenom ultrazvučne metode na bazi promene brzine ultrazvučnih talasa, koja je omogućila praćenje promena modula elastičnosti i čvrstoće. Šematski prikaz metode koja je određivanja dinamičkog Jungovog modula elastičnosti dat je na slici 13. Brzina ultrazvuka merena je ultrazvučnim uređajem, model OYO 5210, prema standardnoj metodi SRPS D. B8.121.



Slika 13. Šematski prikaz metode određivanja modula elastičnosti

Pretvarač se stavlja na dve paralelne strane uzorka (kocke strane 4 x 4 x 4 cm) koristeći vazelin mast za vezivanje. Puls longitudinalnog ili transverzalnog talasa se stvara u elektroakustičnom davaču koji je u direktnom kontaktu sa površinom uzorka koji se testira; nakon putovanja kroz materijal, signal (puls) dolazi do primača koji ga konvertuje u električnu energiju.

Davač i primač mogu imati tri položaja [14,20]:

1. jedan nasuprot drugog (direktna transmisija)
2. dijagonalno jedan od drugog (dijagonalna transmisija)
3. na istoj površini na poznatom rastojanju (indirektna transmisija)

Ultrazvučna brzina se računa iz rastojanja između pretvarača (davača i primača) i vremena tj. kašnjenja talasa na osciloskopu [14,15,20].

$$V = \frac{L}{T} (=) \frac{m}{s} \quad (28)$$

gde je L - dužina putanje (m) što je u stvari rastojanje između davača i primača i T - vreme kretanja ultrazvučnog signala (pulsa) (s).

Na osnovu utvrđenih vrednosti za brzine ultrazvučnih longitudinalnih (V_L) i transverzalnih (V_T) talasa, prema poznatoj vrednosti za zapreminsku masu (γ), određen je dinamički modul elastičnosti (E_{dyn}) korišćenjem izraza (29) [7,14,35]:

$$E_{dyn} = V^2 \rho \frac{(1+\mu_{dyn}) \cdot (1-2\mu_{dyn})}{1-\mu_{dyn}} \quad (29)$$

gde V može da bude V_L - brzina longitudinalnih elastičnih talasa (m/s) ili V_T - brzina transverzalnih elastičnih talasa (m/s); μ_{dyn} - Poasonov koeficijent; γ - zapreminska masa (kN/m^3). Pretpostavili smo da se Poasonov koeficijent i zapreminska težina nisu bitnije promenili tokom testa otpornosti na termošok.

$$\rho = \frac{\gamma}{a} \quad (30)$$

$$\alpha = \frac{V_L}{V_T} \quad (31)$$

$$\mu_{\text{dyn}} = \frac{2\alpha^2 - 1}{2\alpha^2 - 2} \quad (32)$$

gde je $a = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Prednosti ove metode su: ispitivanje je nedestruktivno, bez razaranja uzorka, tako da se može koristiti za dodatna ispitivanja, brzina metode je takva da skoro trenutno daje vrednosti potrebnih parametara, uređaj koji se koristi za merenje je lak, male težine, prenosiv, i može se koristiti van laboratorije.

6.2.2 Morfologija - mikro i makro struktura

Promene mikrostrukture uzoraka tokom termošoka praćene su korišćenjem skening elektronskog mikroskopa (SEM), model JEOL JSM-5800, na uzorcima koji su naparavani azotom pre snimanja. Urađena je i EDX analiza radi potvrđivanja prisustva kristalnih faza i njihove raspodele. Površina uzoraka fotografisana je tokom ispitivanja termostabilnosti i kavitacije, dok su na osnovu snimaka praćene promene nastale na površini.

6.2.3 Analiza slike

Mikroskopski snimci (SEM) i markoskopske fotografije podvrgnute su analizi slike. Na taj način bilo je moguće pratiti stepen razaranja površine i unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka i kavitacije.

Analiza slike je specifičan alat koji služi za određivanje različitih parametara, kao što su: veličina zrna, oštećena površina, udeo neke komponente, dužina i prečnik vlakna, oblik mikrokonstituenta ili faze, detekcija loma i merenje dužine loma. Svi ovi parametri su blisko

povezani sa osobinama materijala i njihovim ponašanjem u specifičnim uslovima [11-27]. Primenom analize slike u praćenju ponašanja materijala tokom temošoka i testa na kavitaciju učinjen je napredak u odnosu na standardnu eksperimentalnu metodu.

Testniques Inc., Mineanapolis Minesota je napravila program za automasku analizu slike za Donaldson kompaniju u Mineanapolisu Minesota. Image Pro Plus je program koji se veoma lako koristi i daje veoma pouzdane i konstantne rezultate na hardveru. Image Pro Plus pruža čitav niz korisnih informacija za sakupljanje podataka, komunikaciju, preradu podataka, merenje, analizu, stavljanje u arhivu, pravljenje raporta i prikazivanje slika.

Data baza Image Pro je specijalizovana za čuvanje, vraćanje, upravljanje i menjanje digitalnih slika sa datim informacijama. Baza podataka omogućava korisnicima brzo i efikasno snimanje, čuvanje, organizaciju i import i eksport slika. Pored toga, razrada finih slika i analiza se mogu izvoditi na više data baza slika kroz korišćenje Image Pro makro kreacije Auto Pro.

Baza podataka Image Pro omogućava lako čuvanje slika i podataka u posebne foldere. Polja koja korisnik definiše za posebne podatke omogućavaju korisniku da prikopčaju mere i analize podataka za svaku posebno snimljenu sliku ili folder. Ova polja podataka omogućavaju brzo i efikasno traženje zadate slike.

Iz Image Pro baze podataka Gallery Viewer, slike su sređene po kategorijama koje omogućavaju lako nalaženje i gledanje slika ili podataka. Slike mogu da budu sačuvane u foldere koji elektronski mogu da se dodele drugim korisnicima Image Pro. Ovo omogućava brojnim korisnicima učestvovanje u kolaborativnom radu, kao i da dodaju svoje komentare i podatke.

Baza podataka Image Pro Plus omogućava:

- Laku analizu i čuvanje slika direktno iz Image Pro Plus;
- Kreaciju polja informacije slike napravljenu od korisnika;
- Prikaz jedne ili više slika u Gallery View;
- Prikaz informacije slike u jednim ili više polja;
- Sređivanje podataka i slika u folderu za lako korišćenje;
- Dodelu podataka drugim korisnicima User Pro-a;
- Razmena slika informacija između foldera;
- Prevlačenje slika za transfer, update ili brisanje.

Image Pro Plus predstavlja specijalizovani program za obradu i analizu slike. Program prepoznaje i omogućuje rad u svim poznatim formatima slika (TIFF, JPEG, BMP, TGA...). Image Pro Plus je program pomoću koga se vrši automatska analiza slike. Ovaj program automatski meri, prebrojava i klasifikuje sve dobijene podatke o analiziranim objektima. Program direktno komunicira sa Excel-om, što nam omogućava statističku i grafičku obradu podataka.

Praćenje oštećenja uzorka tokom ispitivanja termostabilnosti i kavitacije

Uzorci betona koji su podvrgnuti ispitivanju termostabilnosti (SRPS B. D8. 319) i otpornosti na kavitaciju snimani su digitalnom kamerom pre i tokom testova. Program Image Pro Plus je korišćen radi merenja nivoa oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka pre i u toku ispitivanja.

Da bi se odredio udeo oštećenja uzoraka, potrebno je prvo uraditi ispitivanje na termošok i kavitaciju za sve uzorke. Nakon svakih pet ciklusa termošoka, za svaku temperaturu sinterovanja odvajana su po tri uzorka za analizu slike u Image Pro Plus-u, dok je u tezi prikazana srednja vrednost ovih merenja radi dobijanja pouzdanih rezultata. Takođe, posle svakih 30 minuta izlaganja betona kavitaciji rađena je analiza slike i merio se stepen oštećenja. Ukupno trajanje kavitacije iznosilo je 3 sata. Prilikom praćenja stepena oštećenja površine uzoraka tokom ispitivanja termostabilnosti, uzorci su pre snimanja bojeni kredom da bi se postigao bolji kontrast između oštećene i neoštećene površine. Pet strana svake kocke su slikane fotoaparatom, analizirane i na njima je određivan stepen degradacije površine, dok je šesta strana služila za obeležavanje. Kreda je odabrana zbog toga što obezbeđuje veliki kontrast, ima nisku cenu i sa vatrostalnim uzorkom ne reaguje ili slabo reaguje [7]. Nakon toga, obojeni uzorci su slikani fotoaparatom. Promena stepena oštećenja unutar uzoraka tokom termošoka, praćena je analizom SEM snimaka poprečnih preseka uzoraka, veličine 5 - 8 mm, naparavanih azotom 30 minuta.

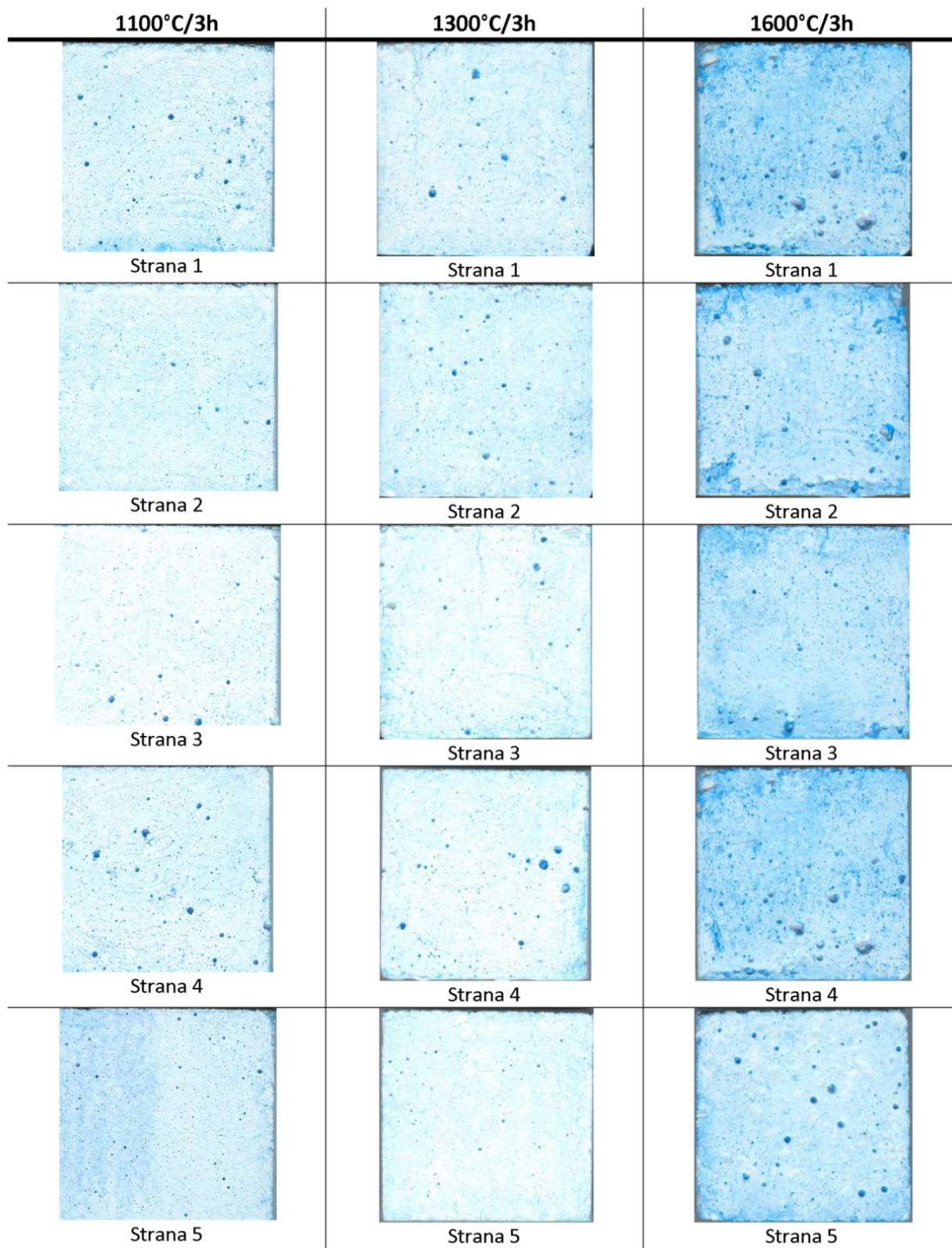
Sve promene u izgledu površine uzoraka i mikrostrukture unutar uzoraka nastale tokom testa na termošok, detektovane su analizom slike i Image Pro Plus programom. Svi rezultati su preračunati i upoređeni sa idealnom površinom i predstavljani u %, $(P/P_0) \cdot 100$ %. S obzirom na to da pre početka termoškoka uzorci imaju određen stepen degradacije, površine i unutrašnjosti, P_0 će predstavljati stepen oštećenja pre testa na termostabilnost. Kod analize stepena oštećenja površine P_0 se određuje u odnosu na idealnu površinu 4×4 cm (16 cm^2), koja predstavlja površinu strane kocke-uzorka bez oštećenja. Stepem poroznosti je uzet kao mera nivoa oštećenja unutrašnjosti uzorka, i prati se u odnosu na idealnu analiziranu površinu mikrofotografije, zavisno od uvećanja [7,15,19-21,24].

Slika 14 prikazuje kako izgledaju obojeni uzorci niskocementnih betona sinterovanih na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ i $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 sata, pre izlaganja termoškoku. Prikazano je svih 5 strana kocke, koje su snimane i analizirane na stepen oštećenja.

Statističkim pristupom moguće je kvantitativno izmeriti udeo i stepen oštećene i neoštećene površine. Deo koji ostaje neobojen predstavlja oštećenje uzorka, dok je neoštećena površina obojena kredom.

Analizom slike određuje se udeo površinskog oštećenja uzorka. Pre svake analize potrebno je uraditi kalibraciju. Kada se izvrši pravilna kalibracija konačno se pristupa analizi slike pomoću utvrđene procedure. U ovoj tezi je urađena analiza "belih" ili "žutih" objekata, odnosno objekata koji predstavljaju oštećenje na analiziranom materijalu i "plavih" objekata koji predstavljaju neoštećenje.

Program za analizu slike je direktno povezan sa Excel-om, tako da se svi parametri mogu prebaciti u Excel. U okviru prozora *Count/Size* i komande *View* → *Range Statistics* mogu se dobiti podaci o udelu oštećenja i neoštećenja na površini uzorka. Na ovaj način su analizirane slike za sve uzorke i dobijene vrednosti predstavljene su u vidu dijagrama.



Slika 14. Izgled uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama pre termošoka ($a=4$ cm)

6.2.4 Modeli za proračun promene čvrstoće

Tokom testa otpornosti betona na termošok dolazi do pada pritisne čvrstoće. Na osnovu proračunatih vrednosti brzina talasa u uzorku i znajući vrednost pritisne čvrstoće materijala pre izlaganja termošoku, moguće je izračunati promenu čvrstoće nakon izlaganja uzorka termošoku na osnovu jednačine (33) [34]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V_L}{V_{L0}} \right)^n \quad (33)$$

gde je σ - pritisna čvrstoća, σ_0 - pritisna čvrstoća pre izlaganja termošoku, V_{L0} – brzina talasa (longitudinalnih ili transvezalnih) u uzorku pre izlaganja termošoku, V_L – brzina talasa (longitudinalnih ili transvezalnih) u uzorku posle izlaganja termošoku, n – konstanta materijala [34].

U prethodnim istraživanjima koja su se bavila praćenjem ponašanja vatrostalnih materijala [18-21,24], posebno SiC i kordijerita, utvrđeno je da je najadekvatnija vrednost konstante materijala $n = 0,488$. Stoga je još jedan od ciljeva ovog rada bio da se proverí da li je moguće da ista vrednost konstante n može da se primeni na različite vatrostalne materijale, s obzirom na to da se ova teza bavila ispitivanjem niskocementnog vatrostalnog betona na bazi glinice. Pored toga, urađeni su modeli promene čvrstoće za različite vrednosti konstante n . Modeli za proračun promene čvrstoće prilikom testa otpornosti vatrostalnog betona na termošok provereni su i validovani standardnom laboratorijskom procedurom, destruktivnom metodom, i određivanjem vrednosti stvarnog pada čvrstoće [24].

Pored modela zasnovanog na promeni brzine ultrazvuka (longitudinalnog i transversalnog talasa), urađeni su modeli na osnovu promene stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka, jednačina (34), dok su sve ostale vrednosti bile iste kao u jednačini (33):

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \quad (34)$$

Na ovaj način moglo se odrediti koji model će imati najveći stepen korelacije i koji će moći da se koristi za predviđanje kritičnog, maksimalnog broja ciklusa termošoka niskocementnog vatrostalnog betona na bazi glinice.

Znači, Jungov modul elastičnosti i promena čvrstoće se mogu izračunati na osnovu vrednosti ultrazvučnih merenja (brzine ultrazvuka), stepena oštećenja površine ili stepena oštećenja unutrašnjosti uzorka.

U ovoj tezi biće prikazana veza između promene mehaničkih svojstava (modula elastičnosti i čvrstoće) i ponašanja uzoraka tokom testa na termošok. Na svakih 5 ciklusa termošoka, za svaku temperaturu sinterovanja, odvajano je po tri uzorka za ultrazvučnu analizu, dok je u tezi prikazana srednja vrednost ovih merenja.

Literatura

- [1] Hemijske metode ispitivanja zemljišta, Jugoslovensko društvo za proučavanje zemljišta, Beograd, 1966., str.34
- [2] Analytical methods, Atomski apsorpcioni spektrofotometar, tip 703, AAnalist 300 (Software programs), Perkin Elmer, Germany, str. 83,85,90
- [3] Tatjana Volkov Husović, *Doktorska disertacija*: Ispitivanje zavisnosti parametara otpornosti na lom i oštećenje sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod termostabilnosti vatrostalnih materijala, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [4] Marina Dojčinović, *Doktorska disertacija*: Uticaj strukture na mehanizam razaranja čelika pod dejstvom kavitacije, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [5] M. Dojcinovic, T. Volkov-Husovic, Cavitation damage of the medium carbon steel: Implementation of image analysis, *Materials Letters* 62 (2008) 953-956.
- [6] M. Dojčinović, S. Marković, The morphology of cavitation damage of heat-treated medium carbon steel, *Journal of Serbian Chemical Society*, 71 (8-9) 977-984 (2006).
- [7] D.N. Boccaccini, M. Cammio, T.D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 4079-4090.
- [8] A. Fawzy, E.S. Charles, Prediction of refractory strength using nondestructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 [12] (1985) 1555-1558.

- [9] F.A. Berutti, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Relationship between the ultrasonic velocity and the degree of sintering of alumina-based materials, *Materials and Design*, 31 (2010) 3996-4000.
- [10] S.K. Nyiogi, A.C. Dag, Prediction of the thermal shock behavior of castable refractories by sonic measurements, *Interceram*, 43 [6] (1994) 453-457.
- [11] T.D. Volkov Husovic, R.M. Jancic, D. Mitrakovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories“, *The American Ceramic Society Bulletin*, 84 [10] (2005) 1-5.
- [12] T.D. Volkov Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Thermal stability of alumina based refractory, *The American Ceramic Society Bulletin* 85 [3] (2006) 14-15.
- [13] T.D. Volkov Husovic, Thermal stability testing of refractory specimen, *Journal of Testing and Evaluation* 35 [1] (2006) 1-5.
- [14] D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellicani, T. Volkov Husovic, A.R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3] (2007) 260-268.
- [15] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [16] T. Volkov-Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Relationship between mechanical characteristics and thermal shock behavior of alumina based refractories, *Interceram*, 52 [5] (2003) 296-299.
- [17] T. Volkov Husovic, R. Jancic, D. Mitrakovic, Using the image analysis program for prediction of thermal stability behavior of refractory specimen, *Materials Science Forum*, 492-493 (2005) 561-566.
- [18] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Egelja, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*, 10 [4] (2008) 883-886.
- [19] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods, *Ceramics Silikaty*, 32 [2] (2008) 115-119.
- [20] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [6] (2008) 1275-1278.
- [21] M. Dimitrijevic, M. Posarac, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Behavior of silicon carbide /cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.

- [22] Image Pro Plus, Version 4.0. for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring.
- [23] S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov-Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 [16] (2010) 3303-3309.
- [24] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic-Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175.
- [25] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperature, *Processing and Application of Ceramics*, 3 [4] (2009) 191-196.
- [26] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov-Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 [2] (2010) 211-219.
- [27] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545.x, online 24 jun 2010.
- [28] W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in situ refractories in the 20th century, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 [6] (1998) 1385-1410.
- [29] Tatjana Volkov-Husović, Ispitivanja vatrostalnih materijala, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [30] R.C. Bradt, Fracture measurements of refractories: past, present, and future, *Ceramic Bulletin*, 67 (1988) 1176-1178.
- [31] J.W. Rayleigh, A theory of sound, Dover Publications (Reprint), New York, 1945.
- [32] T.J. Coppak, A method for thermal cycling of refractories and an appraisal of its effect by non-destructive technique, *Transactions of British Ceramics Society*, 80 [2] (1980) 43-46.
- [33] F. Aly, C.E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 [12] (1985) 1555-1558.
- [34] C.E. Semler, Nondestructive ultrasonic evaluation of refractories, *Interceram*, 5 (1981) 485-488.
- [35] T. Volkov-Husovic, Z.V. Popovic, Resistance parameters and water quench test as criteria of thermal shock behavior of alumina refractories, *Materials Science and Technology*, 15 [10] (1999) 1216-1219.

7. Materijal

Za pripremu niskocementnih betona koji su ispitivani u ovoj tezi, kao sirovine su korišćene sledeće komponente: različite frakcije pločaste glinice, reaktivna glinica, kalcijum - aluminatni cement, disperzne glinice i vodeni rastvor limunske kiseline (0,05 %).

7.1 Ispitivanje polaznih komponenata

Ispitivanje sirovina obuhvatilo je određivanje hemijskog, granulometrijskog i mineraloškog sastava. U zavisnosti od komponente, pored pomenutih su analizirani i neki karakteristični parametri: specifična površina, poroznost, mehanička svojstva i sl.

7.1.1 Pločasta glinica

Pločasta glinica u vatrostalnim betonima ima ulogu agregata i tako najviše utiče na kvalitet betona. Za pripremu uzoraka korišćena je pločasta glinica tipa *T-60, Almatis, Nemačka*, koja predstavlja čist sinterovan korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), potpuno densifikovan sinterovanjem na 1800 °C.

Hemijski sastav agregata, prema frakcijama, prikazan je u tabeli 8. Sadržaj Al_2O_3 je kod svih frakcija pločaste glinice > 99 %, dok se kao najvažnija nečistoća javlja Na_2O .

Tabela 8. Hemijski sastav korišćenih frakcija agregata

Sadržaj (%)	Frakcija agregata		
	TA-1; TA-2; TA-3; T-4 (2-5 mm; 1-2 mm; 0,5-1 mm; 0,2-0,6 mm)	TA-5 (0-0,2 mm)	TA-6 (0-0,02 mm)
Al_2O_3	99,5	99,32	99,14
SiO_2	$\leq 0,09$	$< 0,02$	$< 0,02$
Fe_2O_3	$< 0,09$	0,0146	0,017
Na_2O	$\leq 0,40$	0,384	0,327
CaO	99,5	0,0224	0,028
MgO	-	0,001	0,004
TiO_2	-	$< 0,02$	$< 0,02$
K_2O	-	0,0007	0,003
ZnO	-	0,0018	0,001
G.Ž.	-	0,25	0,47

Granulometrijski sastav komponenata koje ulaze u sastav betona ima veoma važnu ulogu, zbog toga što se pažljivim odabirom udela pojedinih frakcija postiže optimalno gusto pakovanje u betonu. Granulometrijski sastav svih frakcija pločaste glinice dat je u tabeli 9.

Tabela 9. Raspodela veličine zrna korišćenih frakcija agregata

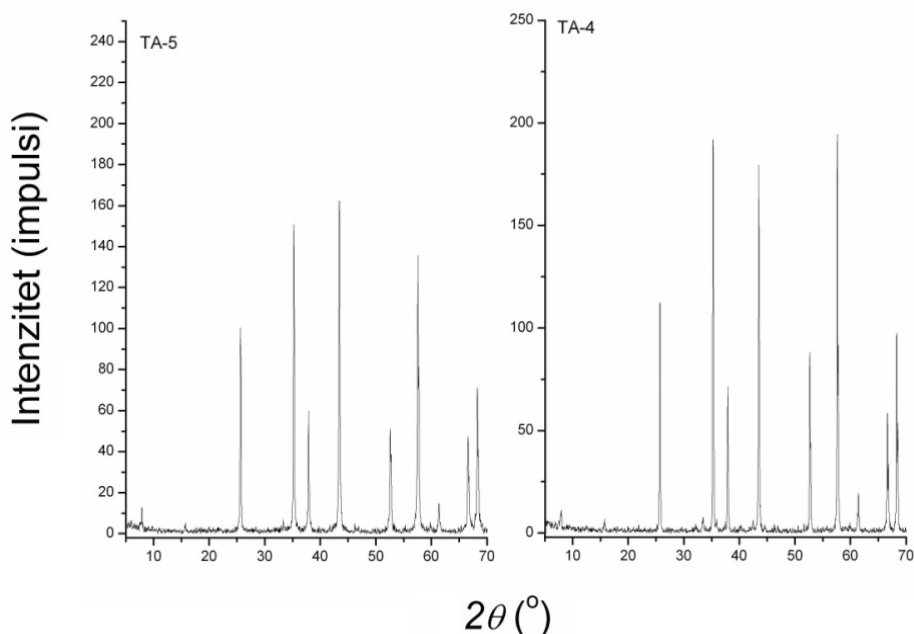
TA-1 (Frakcija 2-5 mm)		TA-2 (Frakcija 1-2 mm)		TA-3 (Frakcija 0,5-1 mm)		TA-4 (Frakcija 0,2-0,6 mm)	
Klase u mm	M, %	Klase u mm	M, %	Klase u mm	M, %	Klase u mm	M, %
+5,66	4,16	+2,38	0,89	+1,19	0,72	-0,63+0,4	34,08
-5,66+5	8,62	-2,38+1,6	52,63	-1,19+0,63	85,16	-0,4+0,3	52,97
-5+3,36	64,06	-1,6+1,19	36,82	-0,63+0,4	13,35	-0,3+0,2	9,78
-3,36+2,38	18,22	-1,19+0,63	9,44	-0,4+0	0,77	-0,2+0,1	1,37
-2,38+0	4,95	-0,63+0	0,31			-0,1+0,075	1,79

nastavak tabele

TA-5 (Frakcija 0-0,2 mm)		TA-6 (Frakcija 0-0,02 mm)	
Klase u mm	M, %	Klase u μm	M, %
+0,2	0,05	+32	2
-0,2+0,1	40,28	-32+28,60	6
-0,1+0,075	6,54	-28,60+23,30	16
-0,075+0,063	24,74	-23,30+15	6
-0,063+0,043	23,05	-15+9,36	22
-0,043+0	5,34	-9,36+5,18	20
		-5,18+3,30	16
		-3,30+1,17	12

Veličina čestica za frakciju $< 20 \mu\text{m}$, iznosi $D_{50} \text{ Cilas} = 2,5 \mu\text{m}$, odnosno $D_{50} \text{ Sedigraph} = 4 \mu\text{m}$. Specifična težina svih frakcija pločaste glinice urađena je po standardizovanoj metodi i iznosi $3,79 \text{ g/cm}^3$. Prividna poroznost svih frakcija je $\leq 5 \%$, dok je upijanje vode $\leq 1,5 \%$. Pored toga, pločasta glinica ima odličnu termostabilnost, što se može tumačiti specifičnom mikrostrukturom: mala otvorena poroznost i veliki kristali sa zatvorenim sferičnim porama koje su zarobljene rekristalizacijom pri brzom sinterovanju. Pločasta glinica ima visoku vatrostalnost, veliku mehaničku čvrstoću i otpornost na abraziju, kao i odlične dielektrične osobine. Analizom morfologije površine, SEM, optičkim i stereo mikroskopima utvrđeno je da pločasta glinica ima karakteristične velike heksagonalne kristale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ veličine $50\text{-}200 \mu\text{m}$. Temperatura topljenja pločaste glinice svih frakcija je $> 2000^\circ\text{C}$. Deo podataka preuzet je iz proizvodnog kataloga Almatiss.

Mineraloški sastav svih frakcija agregata određen je metodom rendgenske difrakcione analize, gde se uočava samo prisustvo korunda ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), prikazan je na slici 15.



Slika 15. Rendgenska analiza pločaste glinice (frakcije TA-4 i TA-5)

7.1.2 Reaktivna glinica

Reaktivna glinica tipa *CL-370 C, Almatix, Nemačka*, korišćena je kao punilo za pripremu uzoraka betona. Ova komponenta je pokazala odličnu sinterabilnost i veoma kontrolisanu raspodelu veličine čestica do submikronskog nivoa, što daje jedinstvene osobine vatrostalnim betonima: optimalno pakovanje čestica, smanjuje potreban sadržaj H_2O za pripremu betona, gradi jaku keramičku vezu čime se povećavaju otpornost na abraziju i čvrstoća, zamenjuje neke veoma sitne materijale manje vatrostalnosti čime obezbeđuju bolja mehanička svojstva na visokim temperaturama. Korišćena reaktivna glinica je bimodalnog tipa sa optimalnim pakovanjem čestica. Hemijski sastav reaktivne glinice prikazan je u tabeli 10.

Tabela 10. Hemijski sastav reaktivne glinice

Sadržaj	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	TiO_2	K_2O	ZnO	G.Ž.
%	99,65	0,0168	0,0007	0,005	0,098	<0,02	<0,02	<0,0005	0,0014	0,22

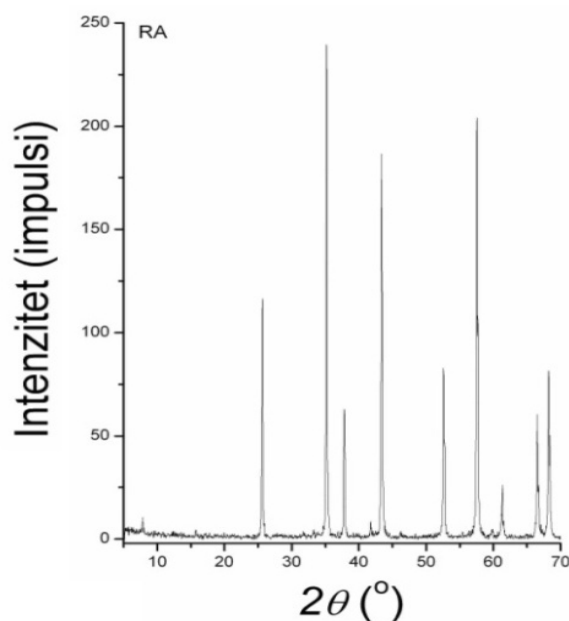
Granulometrijski sastav reaktivne glinice rađen je suvom vazdušnom metodom koja se koristi za materijale sa maksimalnom gustinom od $3,3 \text{ g/cm}^3$, dok izmerena gustina reaktivne glinice iznosi $3,86 \text{ g/cm}^3$, tako da vrednosti granulometrijskog sastava dobijene ovom metodom verovatno imaju malu grešku. Vrednosti granulometrijske analize prikazane su u tabeli 11.

Tabela 11. Granulometrijski sastav reaktivne glinice

Klase u μm	M, %
+0,32	/
-32+28,60	2
-28,60+23,30	4
-23,30+15,00	8
-15+9,36	30
-9,36+5,18	28
-5,18+3,30	18
-3,30+1,70	10

Specifična površina čestica (BET) reaktivne glinice iznosi $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Veličina čestica je $D_{50} \text{ Cilas} = 2,6 \mu\text{m}$, $D_{90} \text{ Cilas} = 9,0 \mu\text{m}$, dok $D_{50} \text{ Sedigraph} = 2,9 \mu\text{m}$, $D_{90} \text{ Sedigraph} = 6,4 \mu\text{m}$.

Mineraloški sastav reaktivne glinice urađen XRD metodom pokazao je samo prisustvo korunda ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$). Dijagram dobijen XRD analizom prikazan je na slici 16.



Slika 16. Rendgenska analiza reaktivne glinice

Specifična težina reaktivne glinice urađena je po standardizovanoj metodi i iznosi 3,86 g/cm³. Analizom morfologije površine, SEM mikroskopom, utvrđeno je da veličina kristala iznosi < 1 μm. Deo podataka preuzet je iz kataloga Almatiss.

7.1.3 Kalcijum - aluminatni cement

Kao vezivno sredstvo za pripremu uzoraka niskocementnog vatrostralnog betona korišćen je cement tipa CA-270, Almatiss-Holandija. Korišćeni cement u sastavu ima 70 % Al₂O₃ i predstavlja ključnu komponentu svih niskocementnih i ultra niskocementnih vatrostralnih betona. Prilikom pripreme betona koji koriste ovaj tip cementa kao veziva, zahteva se veoma mali sadržaj vode, čime se obezbeđuje odlična tečljivost i velika čvrstoća "sirovog" betona. Osnovne karakteristike ove vrste cementa su da ne sadrži bilo kakve organske aditive, bimodalnog su tipa sa optimalnim pakovanjem čestica. Rezultati hemijske analize cementa prikazani su u tabeli 12.

Tabela 12. Hemijski sastav kalcijum - aluminatnog cementa

Sadržaj	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	G.Ž.
%	73	26	≤ 0,4	0,09	≤ 0,3	≤ 0,3	0,34

S obzirom da sadržaj Al₂O₃ u kalcijum - aluminatnom cementu treba da bude ≥ 70 %, CaO ≤ 28 %, dok sadržaji nečistoća Na₂O+SiO₂+Fe₂O₃+TiO₂ < 2 % i SiO₂+Fe₂O₃ < 0,5 %, rezultati hemijske analize su potvrdili potreban kvalitet cementa.

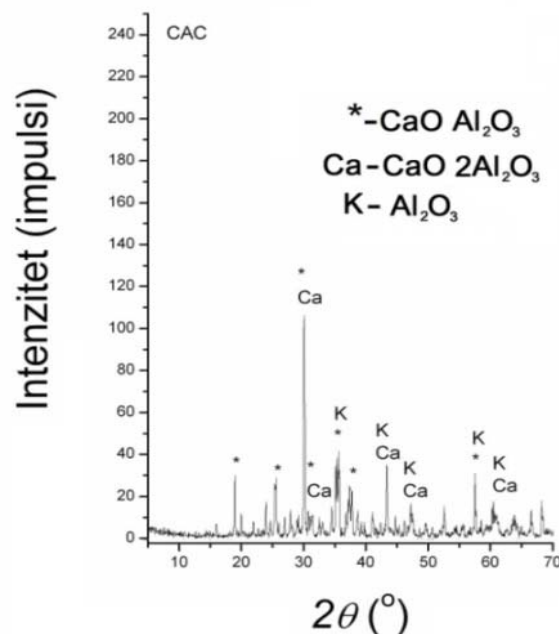
Kao u slučaju analize reaktivne i pločaste glinice frakcije < 20 μm, granulometrijski sastav cementa urađen je suvom vazdušnom metodom koja se koristi za materijale maksimalne gustine 3,3 g/cm³; treba napomenuti da je specifična težina cementa 2,98 g/cm³. Prema ovoj analizi, u sastavu cementa nalazi se 88 % čestica veličine < 45 μm.

Tabela 13. Granulometrijski sastav kalcijum - aluminatnog cementa

Klase u μm	M, %
+43	22,03
-43+37	0,87
-37+0	77,10

Veličina čestica cementa iznosi $D_{50}Cilas = 6 \mu m$, prema granulometru tipa *Cilas Laserdiffractometer* 1064. Specifična površina urađena je BET metodom i iznosi $2,0 m^2/g$. Vikatovo vreme vezivanja za dodatak vode od 9 % iznosi 310 minuta za početak vezivanja i 370 minuta za završetak vezivanja. Pošto je hidratacija cementa egzoterman proces, bitno je poznavati vreme početka razvijanja toplote i trenutka kada se oslobodi maksimalna toplota, egzo - start i egzo - maks. Kod cementa koji je korišćen za vezivanje ispitivanog betona kada se H_2O dodaje u količini od 9 %, onda egzo - start iznosi 370 minuta, a egzo - maks 450 minuta. Tečljivost korišćenog cementa pri vibriranju iznosi: F10 = 18 cm, F30 = 18 cm, F60 = 17 cm. Pritisna čvrstoća cementa nakon nege na $20 \text{ }^\circ C/24h$ iznosi 52 MPa, posle sušenja na $105 \text{ }^\circ C/24h$ iznosi 74 MPa, dok nakon pečenja na $1000 \text{ }^\circ C/5h$ iznosi 44 MPa. Savojna čvrstoća cementa posle nege na $20 \text{ }^\circ C/24h$ iznosi 9 MPa, nakon sušenja na $105 \text{ }^\circ C/24h$ iznosi 12 MPa i nakon pečenja na $1000 \text{ }^\circ C/5h$ iznosi 7 MPa.

Mineraloški sastav kalcijum - aluminatnog cementa određen je XRD analizom i prikazan na slici 17. Na osnovu dijagrama može se uočiti prisustvo $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2) i Al_2O_3 (A) faza.



Slika 17. Rendgenska analiza kalcijum - aluminatnog cementa

7.1.4 Disperzne glinice

Cilj korišćenja disperznih glinica kao aditiva u vatrostalnim betonima sastoji se u deaglomeraciji, odnosno disperziji matriksa. Pored toga, disperzna glinica treba da optimizuje tečenje i vezivanje vatrostalnih betona uz minimalan sadržaj vode, kao i da optimizuje vreme vezivanja i tečenja prema specifičnim zahtevima za ugradnju i klimatskim uslovima. Sve disperzne glinice imaju bimodalnu raspodelu veličina zrna i sastoje se uglavnom iz α - Al_2O_3 i organskih sastojaka. Kod niskocementnih betona maksimalna količina aditiva iznosi do 1 %. Naime, 1 % disperzne glinice predstavlja idealan sadržaj za doziranje i optimalnu homogenizaciju suvih komponenata, dok koncentracije aditiva od 0,01 - 0,1 % (0,1-1 kg aditiva/t betona), nije jednostavno homogeno rasporediti i homogenizovati mešanjem.

Kao aditivi u sastavu betona korišćene su dve vrste disperznih glinica, *ADS-3* i *ADW-1*, *Almatis-Nemačka*. Hemijski sastav primenjenih disperznih glinica prikazan je u tabeli 14.

Tabela 14. Hemijski sastav disperznih glinica

Komponenta (%)	Al_2O_3	CaO	Na_2O	B_2O_3	GŽ na 1050 °C
ADS-3	76	1,80	0,10	2,80	20,0
ADW-1	80	1,80	0,10	0,03	18,0

Veličina čestica disperzne glinice iznosi D_{50} Cilas = 2,6 μm , D_{90} Cilas = 9,0 μm , dok D_{50} Sedigraph = 2,9 μm , D_{90} Sedigraph = 6,4 μm .

7.2 Sinteza niskocementnog betona

Kao agregat za pripremu niskocementnog betona ispitivanog u ovoj tezi korišćena je pločasta glinica maksimalne veličine zrna 5 mm, dok su se u sastavu matriksa nalazile sitne frakcije pločaste glinice (< 20 μm), kalcijum - aluminatni cement, reaktivna i disperzna glinica. Sadržaj matriksa u sastavu ispitivanog betona bio je 35 %. Sastav ispitivanog niskocementnog betona dat je u tabeli 15.

Tabela 15. Sastav niskocementnog betona

Komponenta	Frakcija	Sadržaj (%)
Pločasta glinica (T-60)	2-5 mm	15
	1-2 mm	30
	0,5-1 mm	5
	0,2-0,6 mm	5
	0-0,2 mm	10
	0-0,02 mm	20
Reaktivna glinica (CL-370)		10
Kalcijum aluminatni cement (CA-270)		5
Disperzna glinica	ADS-3	0,6
	ADW-1	0,4
0,05 % rastvor limunske kiseline		4,67

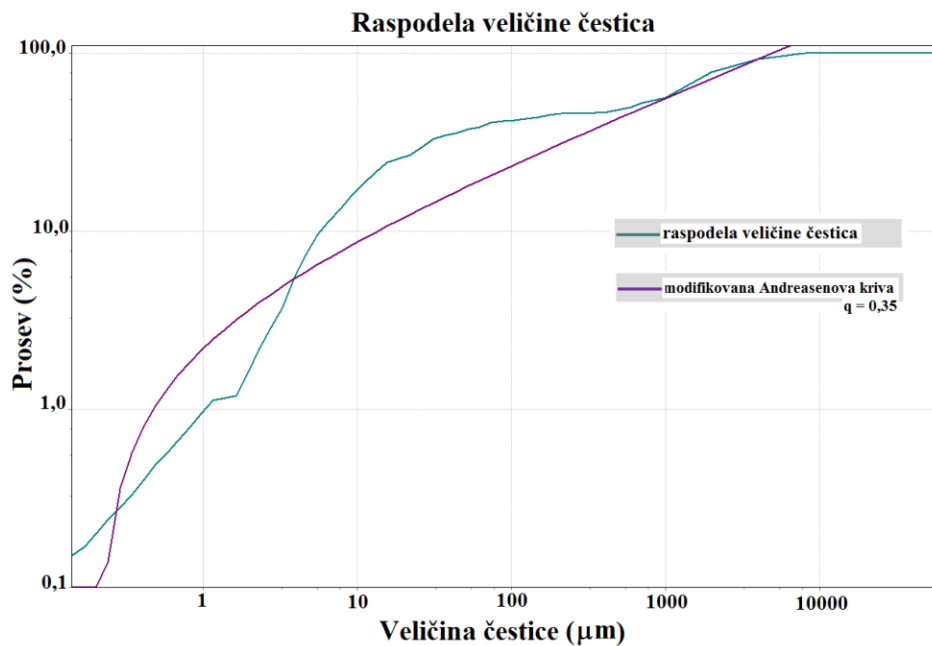
* Sve komponente vode poreklo od proizvođača Almatiss, Nemačka

Optimalan sastav betona prema udelu različitih frakcija kojim se određuje maksimalno pakovanje čestica, a time i minimalan potreban sadržaj vode, određen je prema modifikovanoj Andreasenovoj krivi za koeficijent raspodele $q = 0,25$, maksimalnu veličinu čestica 5 mm, kontinuiranu raspodelu čestica i gustinu suve mešavine $3,75 \text{ g/cm}^3$. Dijagram je urađen besplatnim software paketom *Lisa* (Elkem, Norveška) i prikazan na slici 18.

Pošto sve nepravilnosti i nehomogenosti koje su unešene u materijal u stadijumu pripreme ostaju u betonu i na taj način degradiraju mehanička svojstva i kvalitet betona, bilo je potrebno posvetiti posebnu pažnju proceduri dobijanja i sintezi betona optimalnih karakteristika, kojom se obezbeđuje veliki stepen homogenosti mešavine.

Sadržaj vode za pripremu sveže betonske mešavine u obliku 0,05 % rastvora limunske kiseline iznosio je 4,67 tež. %, u odnosu na težinu suve mešavine betona, dok se limunska kiselina koristila kao disperzioni agens i aditiv za usporavanje vezivanja betona (retarder).

Intenzivno mešanje suvih komponenata na temperaturi okoline (20 °C) izvedeno je u ekscentričnom homogenizatoru u trajanju od 1 minuta. Nakon suve homogenizacije dodat je 0,05 % vodeni rastvor limunske kiseline, a homogenizacija se nastavila u planetarnoj mešalici u trajanju od 4 minuta, odnosno do dobijanja homogene sveže betonske mešavine odgovarajuće konzistencije. Posle oko 2 minuta mešanja, uočeno je stvaranje grudvica sjajne površine, što je znak da je voda iz šupljina krenula da izlazi na površinu i da je započela hidratacija cementa.



Slika 18. Modifikovana Andreasenova kriva raspodele veličine zrna niskocementnog betona

Pripremljena sveža betonska mešavina izlivana je u kalupe uz vibriranje u trajanju od 60 sekundi, amplitudom 0,2 - 0,6 mm i $v = 50$ Hz. Cilj korišćenja vibro stola je da se olakša razlivanje svežeg betona u kalupu i da se potpomogne odvođenje zarobljenih mehurića vazduha van betona.

Na slici 19. prikazani su uzorci u trenutku vađenja iz kalupa.



Slika 19. Priprema uzoraka niskocementnog betona

Pored kocki dimenzija 40 x 40 x 40 mm, pripremljene su kocke dimenzija 100 x 100 x 100 mm i prizme 40 x 40 x 160 mm. Kocke manjih dimenzija su pripremljene radi karakterizacije betona i testiranja na termošok. Takođe, kocke 40 x 40 x 40 mm su se pokazale kao veoma pogodne, što se tiče oblika i dimenzija, za analizu uticaja anizotropije na otpornost materijala na termošok. Velike kocke i prizme korišćene su za ispitivanje pritisne i savojne čvrstoće, respektivno. Uzorci za ispitivanje kavitacije su dobijeni sečenjem prizmi 160 x 40 x 40 mm na dimenzije 15 x 40 x 40 mm.

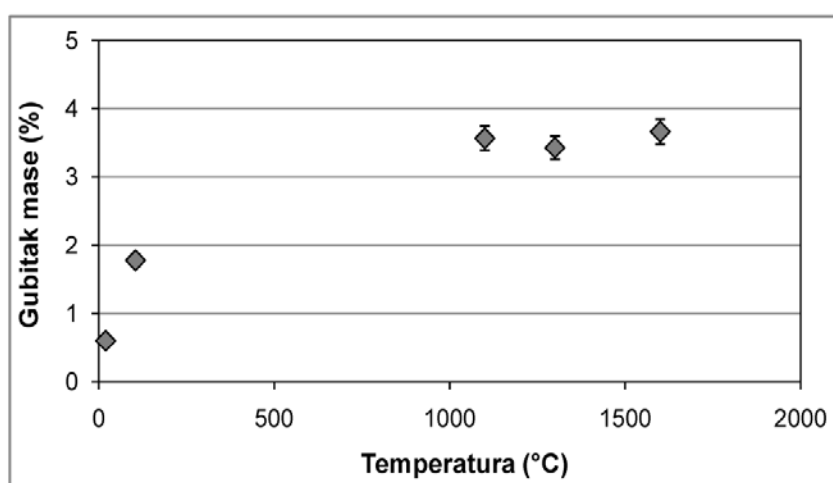
Nakon nege betona u kalupu u trajanju od 24 sata, uzorci su vađeni, dok je nega betona nastavljena na ambijentalnim uslovima narednih 24 sata. Zatim su uzorci sušeni 24 sata na 105 °C, u laboratorijskoj sušnici brzinom 0,47 °C/min. Konačna priprema uzoraka niskocementnog betona obuhvatila je sinterovanje na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C sa zadržavanjem od 3 sata na tim temperaturama. Različite temperature sinterovanja primenjene sa ciljem ispitivanja uticaja temperature sinterovanja na ponašanje niskocementnog betona pri ispitivanju otpornosti na termošok i kavitaciju.

8. Svojstva niskocementnog betona

Dobijeni uzorci betona, posle sinterovanja na tri različite temperature (1100 °C, 1300 °C i 1600 °C) u trajanju od 3 sata, pokazali su različitu mikrostrukturu, stoga i različita svojstva. U okviru ispitivanja vatrostalnog betona, referentnih (negovanih i sušenih) i sinterovanih uzoraka, urađene su sledeće analize: promena mase, hemijski sastav, vatrostalnost i vatrostalnost pod pritiskom, pritisna i savojna čvrstoća, upijanje vode, zapreminska masa, prividna poroznost, XRD, SEM, Jungov modul elastičnosti, termostabilnost i otpornost na kavitaciju.

8.1 Promena mase uzoraka tokom nege, sušenja i sinterovanja

Rezultati promene mase uzoraka tretiranih na različitim temperaturama prikazani su na slici 20. Dijagram potvrđuje literaturne navode da je zagrevanjem uzoraka do oko 1000 °C uočljiv porast gubitka mase, dok se na višim temperaturama masa uzoraka zanemarljivo malo menja. Ovakvo ponašanje se može objasniti time što na nižim temperaturama prvo dolazi do oslobađanja slobodne, fizički vezane vode, dehidracije i razlaganja organskih i neorganskih aditiva, dok se na višim temperaturama (do 900 °C) gubi hemijski vezana voda u obliku hidratiranih faza, tako da u strukturi ostaju samo CA, CA₂ i A faze. Na temperaturama iznad 1000 °C promena mase je zanemarljiva s obzirom da su sve prisutne faze anhidrati između kojih se odvijaju hemijske reakcije i dešava sinterovanje, dok se veća promena mase ne dešava.



Slika 20. Promena mase uzoraka tretiranih na različitim temperaturama

8.2 Hemijski sastav

Analiza hemijskog sastava ispitivanog betona nakon sušenja na 105 °C/24 h prikazana je u tabeli 16.

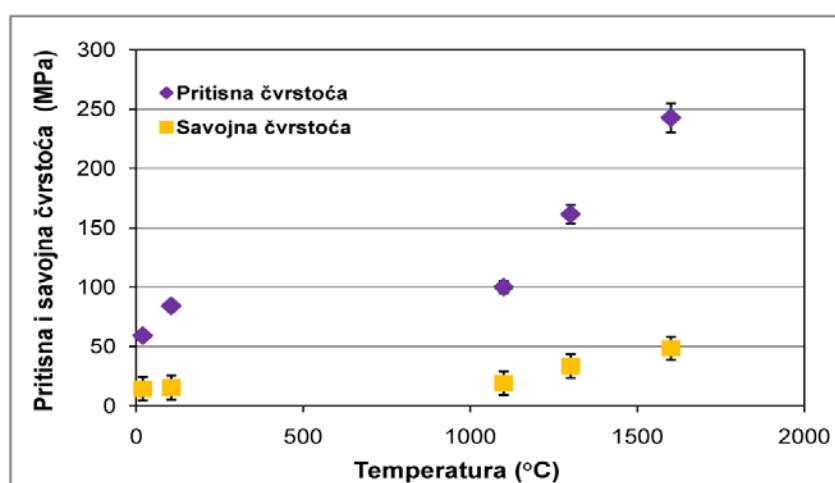
Tabela 16. Hemijski sastav niskocementnog betona

komponenta	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
%	98,11	0,018	1,22	0,016	0,35	< 0,001	2,43

Hemijski sastav ima važnu ulogu u formiranju međupovršinske veze agregat - matriks i upravo on određuje glavna termomehanička svojstva materijala, odnosno otpornost materijala na termošok [1].

8.3 Pritisna i savojna čvrstoća

Pritisna i savojna čvrstoća određene su na referentnim uzorcima, nakon nege na 20 °C u trajanju od 24 sata i nakon sušenja na 105 °C od 24 sata, kao i sinterovanih uzoraka na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C u trajanju od 3 sata. Posle sinterovanja uzorci su hlađeni u peći do sobne temperature. Rezultati pritise i savojne čvrstoće su prikazani na dijagramu slike 21. Svaka tačka predstavlja srednju vrednost ispitivanja 5 uzoraka.



Slika 21. Pritisna i savojna čvrstoća ispitivanih uzoraka

Dijagram na slici 21. pokazuje da je mehanička čvrstoća uzoraka sa porastom temperature do 1600 °C porasla skoro pet puta u odnosu na vrednost izmerenu nakon nege. Uočeno je da uzorci već nakon tretmana na 20 °C pokazuju značajnu vrednost pritisne i savojne čvrstoće od 60 MPa odnosno 15 MPa, respektivno. Izuzetno visoke vrednosti "sirove" ili "zelene" čvrstoće vatrostalnog betona vezuje se za stvaranje hidraulične veze i pojavu CAH_{10} kristala. Porastom temperature dolazi do dehidratacije, hidraulične veze u betonu se prekidaju usled oslobađanja fizički vezane vode na nižim temperaturama i vode vezane u hidratisanim fazama na višim temperaturama. Stoga, uzorci sušeni na 105 °C imaju gustu strukturu bez fizički vezane vode, tako da se njihova struktura sastoji iz hidratisanih faza rasutih u poroznom matriksu zajedno sa nehidratiranim fazama. AH_3 faza prisutna u hidratisanom betonu veoma je efikasna u popunjavanju praznina, zatvorenih pora i međupovršinskih defekata, stvarajući strukturu veće gustine i obezbeđujući veoma brz razvoj čvrstoće [2,3]. Kalcijum - aluminatne hidratirane faze, prisutne u hidratisanom betonu, zagrevanjem prolaze kroz transformacije izazivajući promene mehaničkih i elastičnih svojstava [3]. Na višim temperaturama (iznad 900 °C), započinje proces sinterovanja tokom kog dolazi do stvaranja keramičke veze putem inter - difuzije atoma i jona između komponenata, razvoja energetski stabilne strukture, stvaranja niskotopivih jedinjenja i značajnog razvoja mehaničke čvrstoće. Izuzetno veliki porast čvrstoće uočava se kod uzoraka tretiranih na 1600 °C, što se može povezati sa završetkom sinterovanja i formiranjem jake keramičke veze. XRD analize, prikazane kasnije u ovom poglavlju, su pokazale da se u sastavu uzoraka sinterovanih na 1600 °C nalaze prisutne CA_6 i novonastale A faze, koje su glavni razlog izuzetno visokih vrednosti čvrstoća. U intervalu takozvanih srednjih temperatura, tokom međuperioda prelaska iz materijala sa hidrauličnom u materijal sa keramičkom vezom, dolazi do pucanja hidraulične i stvaranja keramičke veze, dok se kao prirodna posledica javlja i očekuje pad čvrstoće [4-6]. Uzorci sinterovani na 1100 °C i 1300 °C postižu čvrstoću 36 % odnosno 62 %, respektivno, u odnosu na pritisnu čvrstoću uzoraka sinterovanih na 1600 °C. Sličan trend može se uočiti kod savojne čvrstoće zavisno od temperature sinterovanja. Čvrstoća uzoraka sinterovanih na 1600 °C veoma je visoka i ima skoro 5 puta veću vrednost od referentnog uzorka sušenog na sobnoj temperaturi, što se objašnjava intenzivnijim sinterovanjem i karakterističnom mikrostrukturuom.

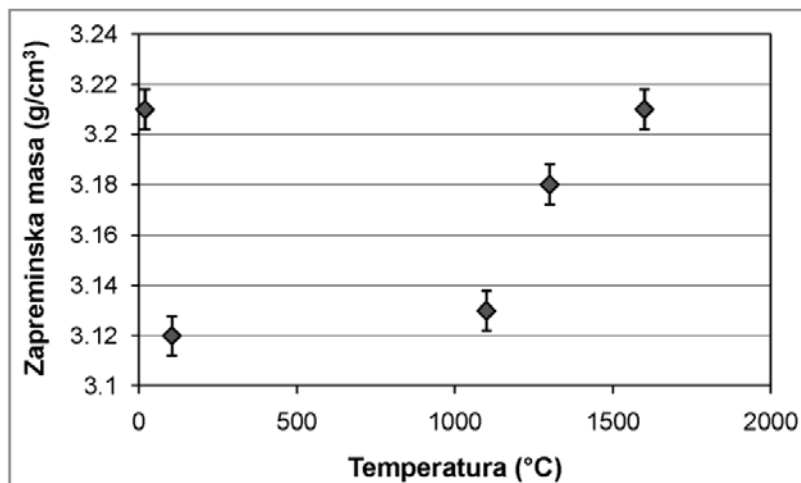
8.4 Fizička svojstva

Zapreminska masa, prividna poroznost i upijanje vode ispitivani su na uzorcima oblika kocke, dimenzija 40 x 40 x 40 mm, metodom potapanja u vodi prema standardnoj laboratorijskoj proceduri. Ispitivanja su urađena na referentnim i sinterovanim uzorcima, dok su rezultati prikazani u tabeli 17. i na dijagramima slike 22 (a-c).

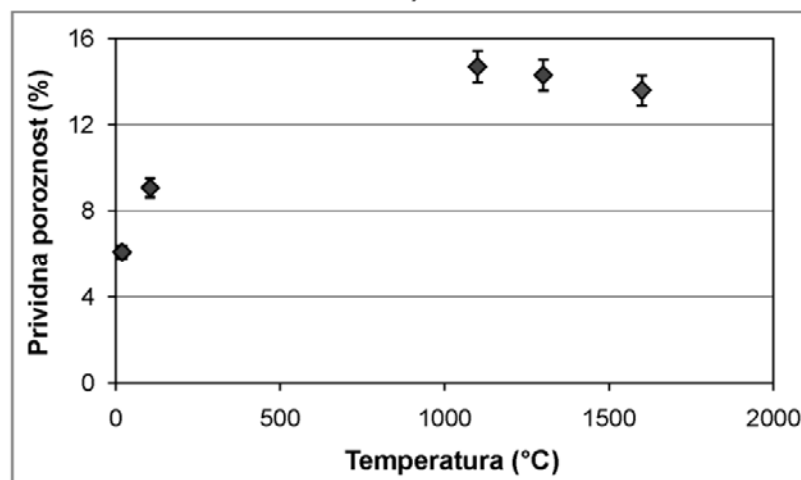
Tabela 17. Fizička svojstva niskocementnog betona

Temperatura (°C)	Zapreminska masa (g/cm ³)	Prividna poroznost (%)	Upijanje vode (%)
20 °C	3,21	6,09	1,9
105 °C	3,12	9,09	3,2
1100 °C	3,13	14,6	4,5
1300 °C	3,18	14,3	4,6
1600 °C	3,21	13,6	4,6

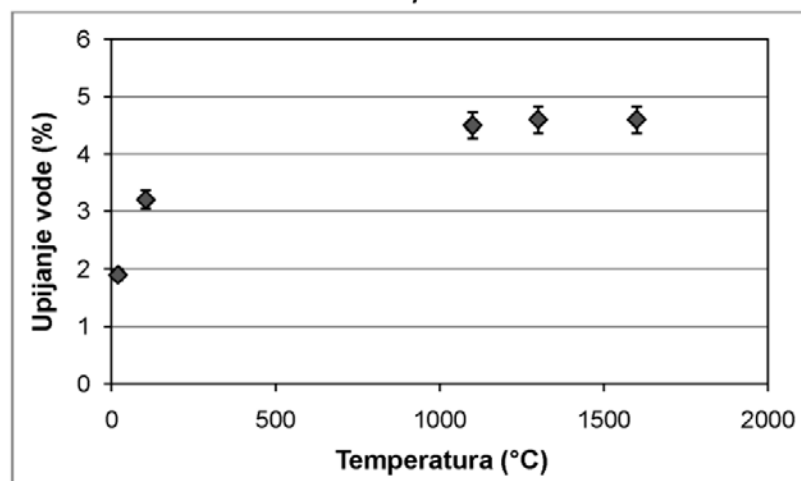
Prividna poroznost i upijanje vode betona negovanih na 20 °C pokazuju relativno niske vrednosti, što se može tumačiti hidratacijom cementa, stoga i betona, odnosno stvaranjem hidratiranih cementnih faza kao što su CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₈ i AH₃. Niske vrednosti prividne poroznosti i visoke zapreminske mase uzoraka negovanih na 20°C mogu se objasniti stvaranjem stabilne želatinaste faze AH₃ koja može da zatvara pore na mestima međupovršinskih defekata i gradi gustu strukturu ispunjenu gelom [7]. Nakon sušenja na 105 °C dolazi do porasta prividne poroznosti i upijanja vode, verovatno zbog isparavanja fizički vezane vode iz porozne strukture betona, dok na mestu vode ostaje prazan prostor koji predstavlja otvorene pore. Rezultati pokazuju da su vrednosti zapreminskih težina za sve temperature približno slične, ali se uočava blagi porast kod sinterovanih uzoraka, naročito tretiranih na 1600 °C. Sličan trend pokazuju upijanje vode i prividna poroznost koje sa porastom temperature rastu, dok se na višim temperaturama uočava zanemarljivo mala promena i blag pad posebno prividne poroznosti uzorka sinterovanog na 1600 °C. Ovakvo ponašanje može se objasniti činjenicom da na nižim temperaturama dolazi do isparavanja vode i ostalih organskih i neorganskih supstanci, čime se stvara slobodan prostor u materijalu. Na ovaj način dolazi do povećanja poroznosti i smanjenja gustine. Sa druge strane, na visokim temperaturama dolazi do sinterovanja, topljenja sitnih zrna, zatvaranja pora i skupljanja materijala, smanjenja poroznosti i povećanja zapremne težine [6,8].



a)



b)



c)

Slika 22. Fizička svojstva ispitivanog niskocementnog betona:
a) zapremninska masa; b) prividna poroznost; c) absorpcija vode

Uočava se da uzorci sinterovani na 1100 °C ne pokazuju porast zapremiske mase, dok se značajan porast primećuje tek kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C, što se može tumačiti time da efekti sinterovanja na 1100 °C još uvek nisu dominantni. Ovo potvrđuju vrednosti prividne poroznosti prikazani na slici 22 b). Na višim temperaturama, usled sinterovanja dolazi do porasta zapreminske mase, dok poroznost opada, tako da kod uzorka sinterovanog na 1600 °C, zapremiska masa iznosi 3,21 g/cm³, što odgovara vrednosti referentnog uzorka nakon nege na 20 °C. Prividna poroznost na 1600 °C manja je nego kod uzorka sinterovanog na 1100 °C, međutim pad poroznosti je manji nego što je to porast zapremiske mase. Može se reći da je na 1600 °C sinterovanje završeno i da je prividna poroznost blago počela da opada. Saglasno teoriji, veća prividna poroznost uočava se kod uzoraka sa manjom zapremiskom masom. Porast temperature prvo izaziva povećanje vrednosti prividne poroznosti i smanjenje zapremiske mase, jer dolazi do isparavanja vode iz otvorenih pora betona, međutim na visokim temperaturama sinterovanja (iznad 1500 °C) primećuje se pad prividne poroznosti i blagi porast zapremiske mase, što se može objasniti topljenjem sitnih zrna koje utiče na zatvaranje pora u strukturi vatrostalnog betona. Porast zapreminske mase i smanjenje prividne poroznosti označavaju početak densifikacije i stvaranje tečne faze koja zauzima prostor pora. Formiranje tečne faze posledica je prisustva CaO i ultrasitnih čestica glinice, dok krupna zrna glinice - agregata ostaju tokom sinterovanja neaktivna. Sličan trend uočava se kod svih drugih niskocementnih betona [6,9].

Absorpcija vode raste od negovanih i sušenih uzoraka ka sinterivanim na 1100 °C, dok su iznad ove temperature sinterovanja promene u absorpciji vode skoro zanemarljive. Bitno je da vrednost absorpcije vode u svim slučajevima ne prelazi 5 %.

8.5 XRD-analiza

Strukturne promene nastale u betonu obično su posledica termičkog širenja, faznih promena, sinterovanja i stvaranja mikroprskotina [10]. Kristalne faze prisutne u negovanim, sušenim i sinterovanim uzorcima betona identifikovane su XRD analizom. Kao što je u teorijskom delu opisano, vatrostalni betoni se mogu smatrati dvofaznim kompozitnim

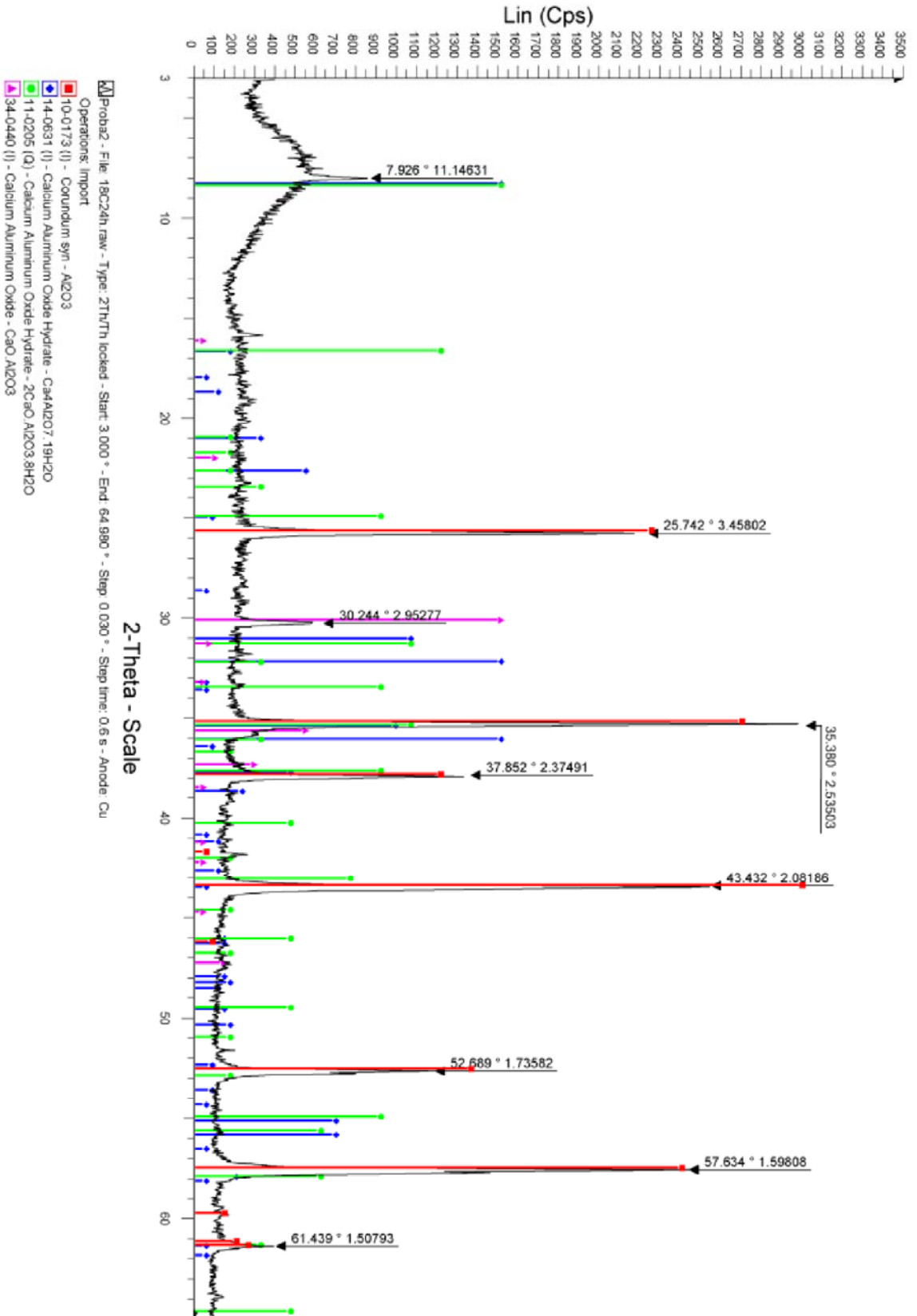
materijalom koji se sastoji iz "skeleta" sačinjenog od krupnih zrna agregata i matriksa koji ga okružuje. Literatura [4,11-13] navodi da frakcije svih suvih komponenata betona ispod 45 μm čine matriks, dok krupnije čestice predstavljaju agregat koji se smatra inertnom komponentom, s obzirom da ne učestvuje u stvaranju hidratiranih faza [14,15].

Najvažnija komponenta matriksa je cement, koja u svom sastavu ima malu ali bitnu količinu CaO. Dodatkom vode u suhu betonsku mešavinu, sitne i ultrasitne čestice glinice i CaO iz cementa grade hidratirane kalcijum - aluminatne faze unutar matriksa koje tokom nege, sušenja i sinterovanja prolaze kroz niz faznih transformacija. Pored toga, sadržaji CaO (1,22 %) i kristalne vode (2,43 %) u uzorku betona isuviše su mali da bi se jedinjenja CaO - Al₂O₃ - H₂O pouzdano mogla detektovati. Zbog toga je potvrda mineraloškog sastava i faznih transformacija u betonu urađena XRD i SEM analizama matriksa betona, kojima je potvrđeno prisustvo faza očekivanih prema literaturi [16]. Naime, fazne promene u matriksu i betonu se sa porastom temperature mogu predvideti faznim dijagramima stanja sistema CaO - Al₂O₃ i CaO - Al₂O₃ - H₂O.

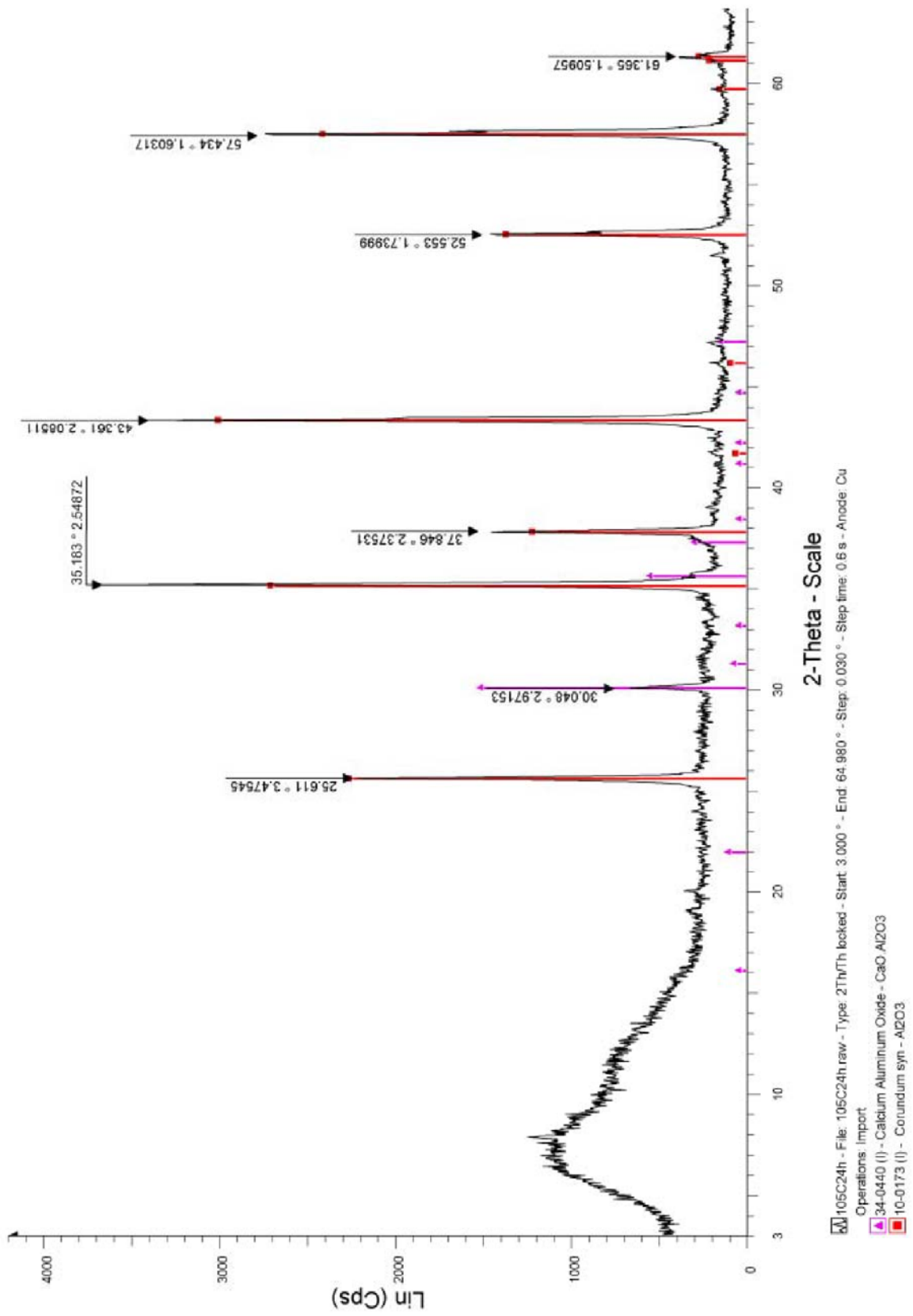
Dalje će se u tekstu teze koristiti *Bouge* označavanje, kao što je navedeno u teorijskom delu: C - CaO, A - Al₂O₃ i H - H₂O [11-16].

Efekti koji se dešavaju tokom dehidratacije i sinterovanja slični su u matriksu i samom betonu. U ispitivanom betonu zapreminski udeo matriksa iznosio je 38 %, a agregata 62 %. Pretpostavlja se da su čestice agregata ugrađene u homogeni matriks savršeno adhezivnim vezama. Naime, istraživanja su pokazala da sve promene svojstava u matriksu pokazuju iste rezultate i kod agregata, ali su amplitude različite.

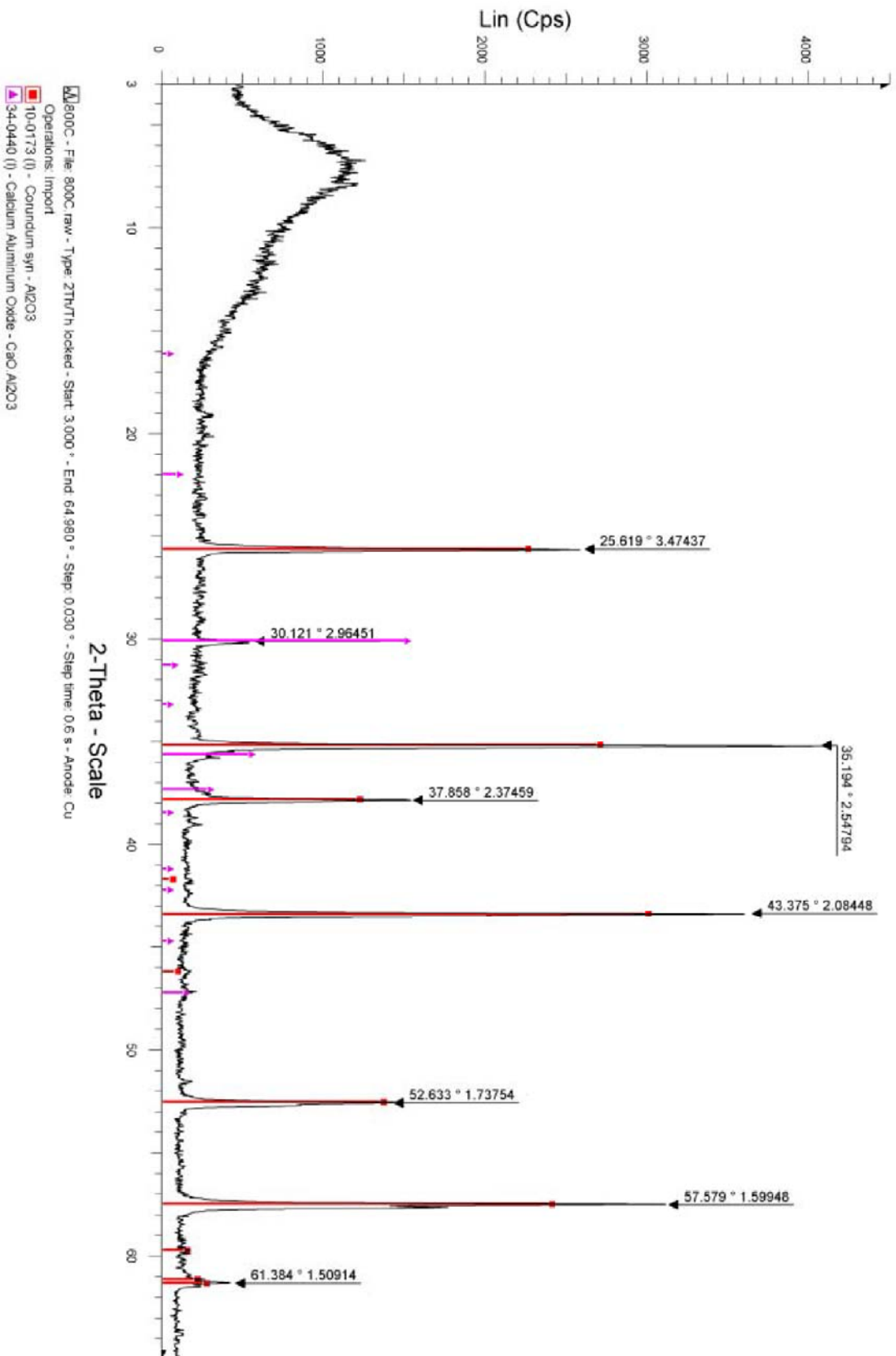
Matriksi betona su pripremljeni od svih komponenata betona čija je veličina čestica ispod 45 μm i istim vodocementnim faktorom korišćenim kao za pripremu betona. XRD dijagrami uzoraka negovanih i sušenih na 20 °C/24h, 105 °C/24h i sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C u trajanju od 3 sata prikazani su na slikama 23-27. Očekivano, u svim uzorcima registrovano je prisustvo korundne faze (A) koja predstavlja glavnu fazu matriksa. Kod uzoraka negovanih na 20 °C detektovano je još prisustvo CA faze i dve hidratirane faze, CAH₁₀ i C₂AH₈, koje predstavljaju rezultat hidratacije faza prisutnih uglavnom u cementu, dok je mehanizam hidratacije detaljno opisan u teorijskom delu.



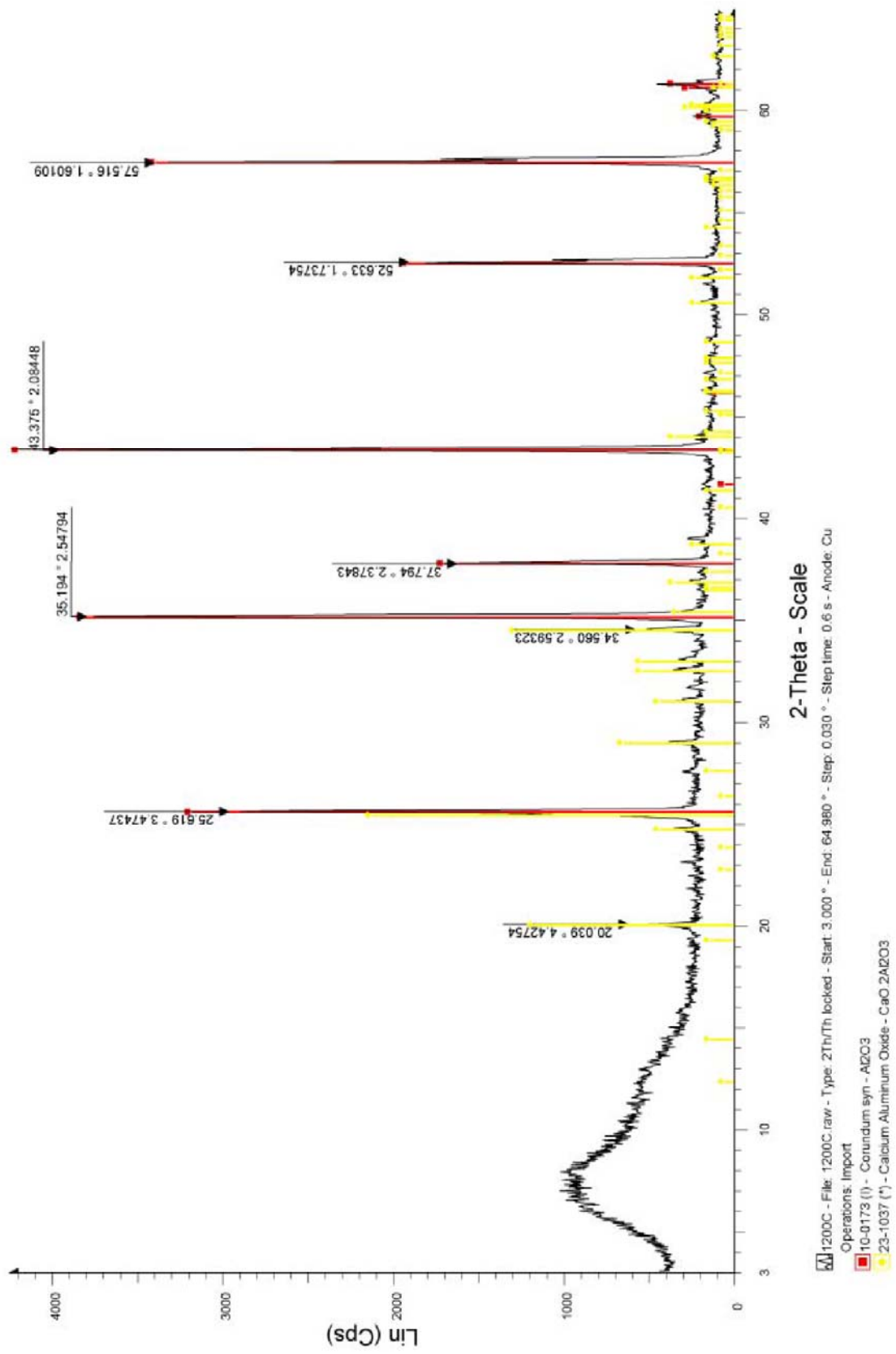
Slika 23. XRD dijagram uzorka matriksa betona nakon nege na 20 °C/24h



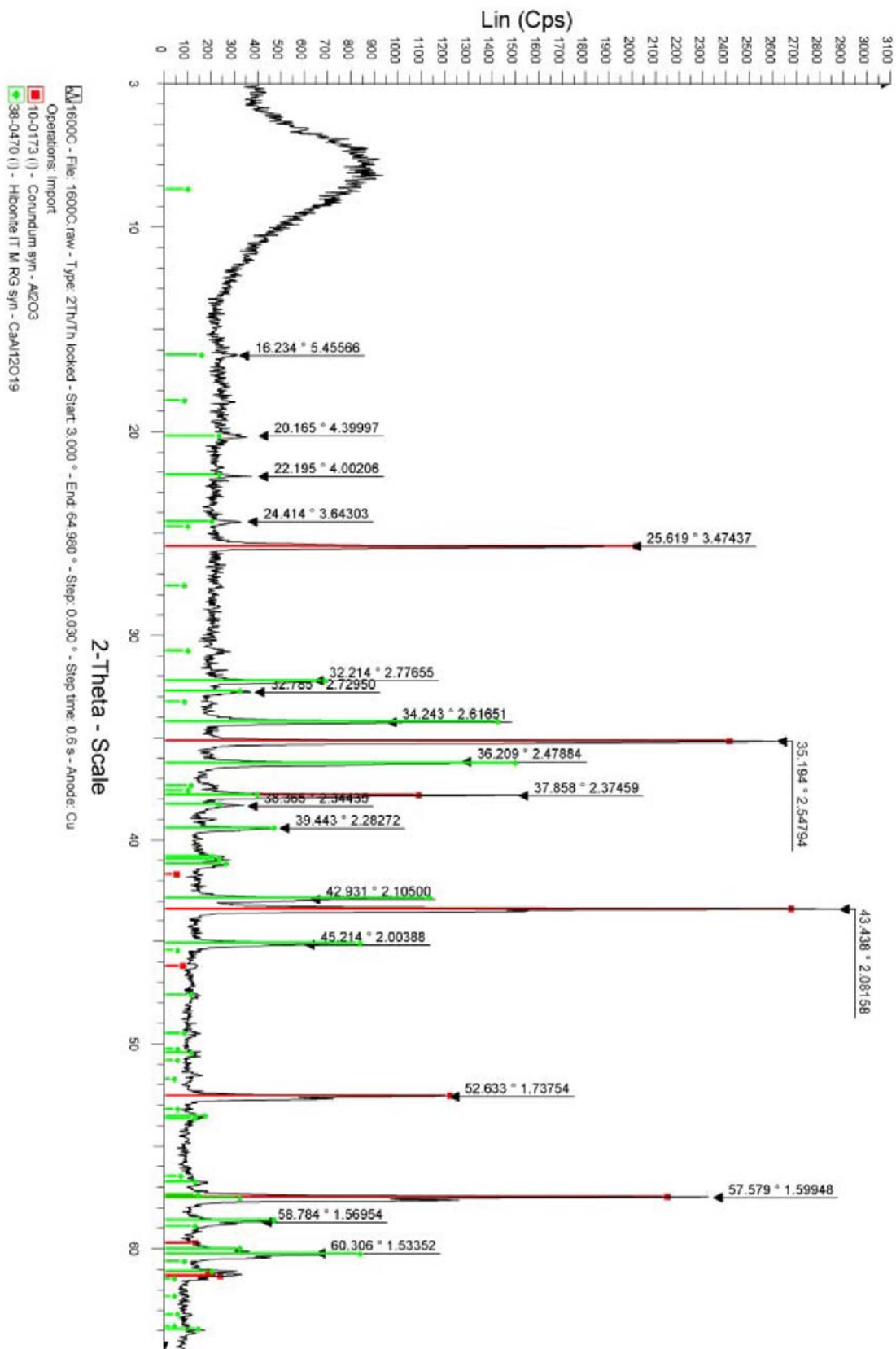
Slika 24. XRD dijagram uzorka matriksa betona nakon nege na 105°C/24h



Silika 25. XRD dijagram uzorka matriksa betona nakon sinterovanja na 1100°C



Slika 26. XRD dijagram uzorka matriksa betona nakon sinterovanja na 1300°C



Silika 27. XRD diagram uzorka matrica betona nakon sinterovanja na 1600°C

Na temperaturama oko 900 °C započinje sinterovanje, koje je praćeno promenama mnogih svojstava, ali i faznim promenama uz postepen razvoj jakih atomskih veza karakterističnih za keramičke i vatrostalne materijale [14].

Fazni sastav strukture sinterovane na 1100 °C prikazan je na slici 25. Faze prisutne na 105 °C su nestale, dok su u sinterovanoj strukturi identifikovane A i CA, kao glavne faze. CA je prva rekristalisana faza koja se razvila u strukturi betona. Ona predstavlja niskotopivu fazu koja zajedno sa korundnom fazom prisutnom u većini utiče na povećanje čvrstoće betona.

U strukturi sinterovanoj na 1300 °C detektovane su faze CA₂ i A, koje takođe predstavljaju rekristalisane prvobitne faze. Naime, CA faza koja je bila prisutna na 1100 °C najverovatnije je na 1300 °C reagovala sa A fazom gradeći CA₂ fazu [14].

XRD analiza uzorka matriksa betona sinterovanog na 1600 °C potvrdila je prisustvo hibonitne faze (CA₆) koja predstavlja visokotemperaturnu vezivnu fazu, kao i veliku količinu novostvorenih kristala korunda (α -Al₂O₃). Hibonitna faza nastala je sinterovanjem sitne frakcije glinice i kalcijum - aluminatnog cementa u čvrstoj fazi. Obe ove faze obezbeđuju izuzetno visoku pritisnu i savojnu čvrstoću betona, mada je utvrđeno da je CA₆ faza najzaslužnija za značajno poboljšanje mehaničkih svojstava betona, što potvrđuju rezultati izmerenih vrednosti. Naime, betoni sinterovani na 1600°C pokazali su skoro četiri puta veću čvrstoću u odnosu na referentne uzorke. Stoga, pretpostavka da je bilo koji sadržaj CaO štetan u sastavu vatrostalnih betona ne može da se primeni za sve mineralne sisteme, zbog toga što u A - C sistemu stvaranje CA₆ faze obezbeđuje dobra mehanička svojstva.

8.6 Mikrostruktura (SEM)

Mikrostruktura koja definiše fizička i mehanička svojstva betona tokom nege, sušenja i sinterovanja na visokim temperaturama potvrđena je skening elektronskom mikroskopijom (SEM). Promene u mikrostrukturi uzoraka koje su prikazane na slici 28 (a-c), upoređene su sa mikrostrukturama koje su objavili J. M. Auvray i saradnici S. Ribeiro i J.A. Rodrigues [8,17].

Uzorci tretirani na 1100 °C pokazuju delimično sinterovanu mikrostrukturu, koju karakteriše stvaranje vrata i blago zaobljavanje ivica zrna. Primećuje se da sinterovanje u određenom stepenu utiče na početak stvaranja niskotopivih faza i pojavu kompaktnije strukture. Prema

dijagramu stanja, CA faza počinje da se javlja već iznad 800 °C, dok se maksimalan stepen rekristalizacije postiže iznad 1000 °C. CA faza ima globularnu morfologiju koja se može uočiti na slici 28 a), što potvrđuje mineraloški sastav koji je pokazala XRD analiza.

Na SEM snimku uzorka matriksa sinterovanog na 1300 °C prikazanom na slici 28 b), uočava se tipična morfologija globularnih kristala CA₂ faze i koherentna mikrostruktura, tako da je na ovaj način potvrđeno prisustvo A i CA₂ faza. Jasno je uočljivo i vidljivo stvaranje vrata i zaobljavanje zrna. Naime, na 1300 °C dolazi do stvaranja CA₂ faze, dok je glavni mehanizam na ovoj temperaturi zasnovan na rastvaranju dela A i CA faza, pri čemu dolazi do taloženja faze CA₂. Uzorci sinterovani na 1300 °C pokazuju da se sva CA faza rastvorila, dok se CA₆ faza još uvek nije formirala, tako da postoji mogućnost da se na ovoj temperaturi mogu očekivati najlošija radna svojstva sa najvećim stepenom deformacije na krip.

Kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C uočavaju se značajne promene u mikrostrukturi koje karakterišu novoformirani korundni kristali i heksagonalna morfologija CA₆ zrna koji usled anizotropnog rasta vremenom grade hibonitne isprepletane pločaste kristale. CA₆ faza nastaje reakcijom C i A u strukturi, na temperaturi iznad 1300 °C, slika 28 c), dok se maksimalan stepen kristalizacije ove faze postiže tek na 1600 °C. Ova faza ima veoma važnu ulogu u razvoju mehaničkih i fizičkih svojstava betona, tako što povezuje matriks sa zrnima agregata praveći isprepletanu morfologiju. Pored toga, razdvajanje granica međupovršine matriksa i agregata, gde se smeštaju permabilne pore betona, potvrđeno je mikrostrukturom uzoraka tretiranih na 1600°C [8,9,18-21].

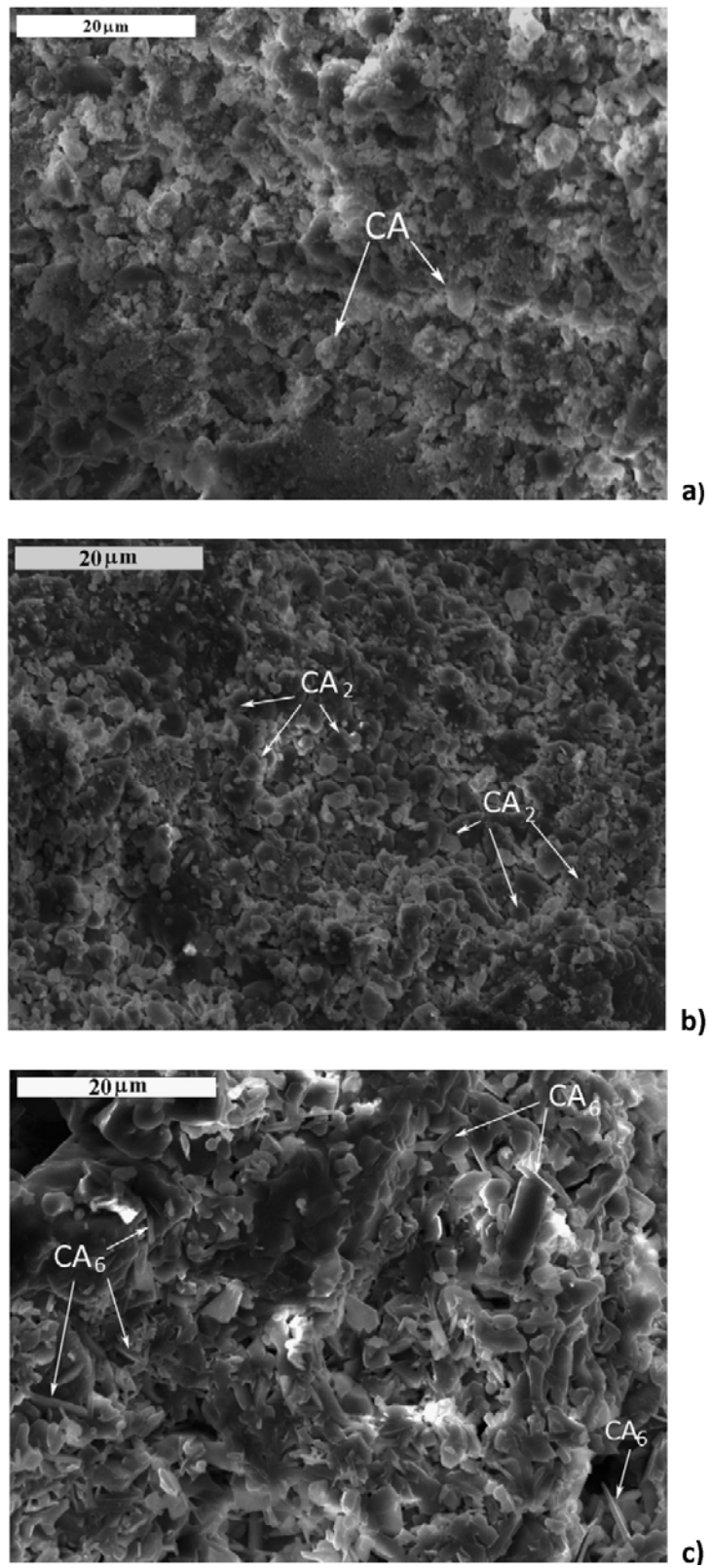
8.7 Vatrostalna svojstva

Osnovne vatrostalne karakteristike niskocementnog betona prikazane su u tabeli 18. Rezultati pokazuju da se radi o materijalu izuzetne vatrostalnosti.

Tabela 18. Vatrostalnost i vatrostalnost pod pritiskom

Svojstvo	105 °C/24h	1100 °C	1300 °C	1600 °C
Vatrostalnost* (SK)				> 35 (1780 °C)
Vatrostalnost pod pritiskom** (Ta, Te)				Ta, Te > 1780 °C

*ICS 81.080 SRPS B. D8. 300; ** ICS 81.080 SRPS B. D8. 303

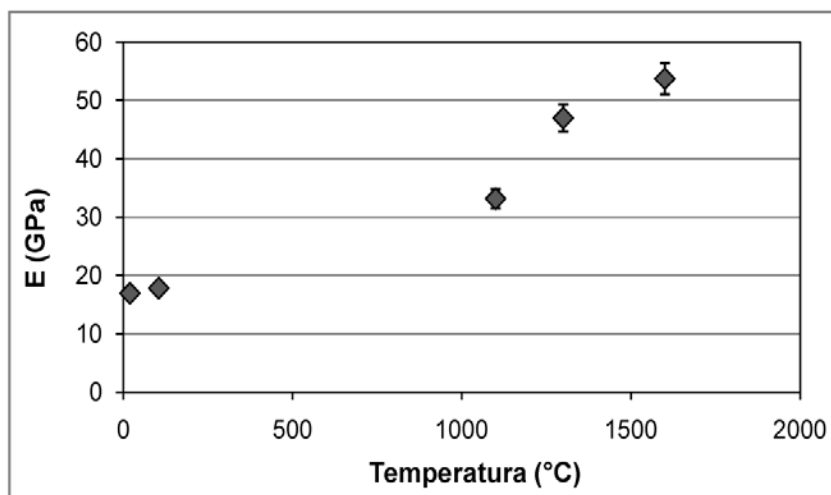


Slika 28. SEM snimci uzoraka sinterovanih na a) 1100 °C; b) 1300 °C i c) 1600 °C

8.8 Dinamički modul elastičnosti

Razvoj mikrostrukture, strukturne promene i elastično ponašanje visokoaluminatnog niskocementnog betona prilikom prelaza iz kvazi - tečnog u čvrsto stanje ispitivani su nedestruktivnom metodom merenja brzine ultrazvuka. Za svaku seriju uzoraka sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, kao i negovanih i sušenih, merena je brzina ultrazvučnog signala longitudinalnog i transverzalnog talasa u slučaju kada se davač i primač nalaze jedan nasuprot drugog (direktna transmisija). Promena modula elastičnosti praćena je proračunom na osnovu rezultata ultrazvučnih merenja, jednačina (29). Promene ultrazvučne brzine uzoraka tretiranih na različitim temperaturama, samim tim i promene modula elastičnosti mogu se povezati sa mikrostrukturnim i faznim transformacijama u materijalu. Svaku tačku predstavlja srednja vrednost merenja urađenih na tri uzorka. Rezultati su prikazani na dijagramu slike 29.

Rezultati dinamičkog modula elastičnosti ukazuju da su vrednosti referentnih uzoraka (negovanih i sušenih) bliske, dok se veliki porast uočava kod sinterovanih uzoraka.



Slika 29. Promena Jungovog modula elastičnosti sa temperaturom tretmana uzorka betona

Zagrevanjem prvo dolazi do dehidracije, odnosno oslobađanja i isparavanja slobodne vode, i mikrostrukturne reorganizacije, što se manifestuje slabljenjem elastičnih svojstava tokom kojih dolazi do blagog opadanja modula elastičnosti koje je praćeno zapreminskim

skupljanjem hidratiranih faza. Nešto niže vrednosti modula elastičnosti zadržavaju se do oko 900 °C, kada dolazi do promene nagiba krive $E = f(T)$, započinje sinterovanje i značajan porast modula elastičnosti. U početku E raste sporije, a zatim iznad 1100 °C brže, što se poklapa sa smanjenjem poroznosti i početkom stvaranja keramičke veze (sinterovanja); obe pojave imaju uticaja na porast mehaničke čvrstoće betona [8,17,22-25].

S obzirom da ultrazvučni puls putuje brže kroz manje gust uzorak i strukturu veće poroznosti, kao i imajući u vidu da je brzina ultrazvučnog talasa direktno proporcionalna E_{dyn} , moguće je korelisati elastična svojstva sa mikrostrukturnim, fizičkim i mehaničkim svojstvima materijala (porozitetom, zapremiskom težinom i čvrstoćom). Tako, porast E vodi povećanju mehaničke čvrstoće, što je potvrđeno u delu 8.3 i 8.4. Porast elastičnih svojstava može se objasniti mikrostrukturom koja na višim temperaturama postaje gušća i manje porozna, zbog čega se poboljšavaju fizička i mehanička svojstva, koje su glavna odlika sinterovanja [25].

Elastična svojstva su ispitana i povezana sa faznim promenama i fenomenima sinterovanja za različite temperature. Promene u nagibu krive $E = f(T)$ koje se uočavaju na oko 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, vezuju se za mikrostrukturne promene tokom zagrevanja i formiranje faza CA, CA₂ i CA₆, koje direktno zavise od odnosa CaO/Al₂O₃ u mešavini [18]. Zagrevanjem na 1100 °C dolazi do rekristalizacije CA i porasta elastičnih svojstava, dok na 1300 °C dolazi do reakcije između CA i A tokom koje se formira CA₂. Sve ovo koincidira sa naglim porastom modula elastičnosti, jačanjem mikrostrukture i poboljšanjem termomehaničkih svojstava. Prema literaturi, tokom formiranja CA₂ faze može se očekivati malo zapreminsko širenje koje se suprotstavlja skupljanju uzoraka nastalo kao posledica sinterovanja i densifikacije na visokim temperaturama. Na početku sinterovanja (1100 °C) dolazi do delimične resorpcije pora matriksa i pojačavanja kontakata zrno-zrno što vodi zgušnjavanju materijala i skupljanju uzorka, a potvrđuje se značajnim porastom modula elastičnosti. Skupljanje materijala usled densifikacije je efekat suprotan stvaranju CA₂ (zapreminsko širenje) u slučaju uzoraka sinterovanih na 1300 °C. S obzirom na to da je kod ovih uzoraka uočen porast poroznosti, a stoga i elastičnih svojstava, može se reći da je u ovom slučaju više izražena densifikacija nego stvaranje CA₂ faze. Često, čak i veoma mala količina CA₂ u betonu (manja nego u matriksu) je zbog svog ekspanzivnog karaktera na početku sinterovanja veoma efikasna u uklanjanju

mikroprskotina na granici agregat - matriks. Između 1300 - 1600 °C, skupljanje usled densifikacije suprotno je ekspanzivnom stvaranju heksagonalnih pločica CA₆, što je vezano sa porastom poroziteta, a kao posledica toga javlja se sporiji rast E. Daljim zagrevanjem do 1600 °C, CA₂ faza reaguje sa A gradeći CA₆ kristale unutar zrna pločaste glinice, pojačavaju se kontakti zrno-zrno između matriksa i agregata i intenzivira proces sinterovanja, što je praćeno velikim porastom modula elastičnosti i skupljanjem betona [18,25]. Poznato je da na Jungov modul elastičnosti pored poroznosti utiče i kohezija između čestica materijala, tako da se tokom dehidratacije (razgradnje hidratiranih faza) može očekivati pad modula elastičnosti i njen porast tokom sinterovanja, zbog toga što su veće vrednosti E svojstva stabilnih i gustih materijala [8,26].

Literatura

- [1] D.N. Boccaccini, M. Cannio, T.D. Volkov-Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Material Science*, 43 (2008) 4079-4090.
- [2] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2073-2078.
- [3] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical Properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545x
- [4] S. Maitra, S. Bose, N. Bandyopadhyay, Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions, *Ceramic International*, 31 (2005) 371-374.
- [5] A. Altun, Microstructural studies on bauxite and fused corundum based self-flowing refractory castables, cement and concrete technology in the 2000's, *Second International Symposium*, 6-10 September, Istanbul, Turkey, (2000) 252-261.
- [6] S. Kumar, S. K. Das, P.K. Dasgopodar, Thermo-mechanical behavior of low cement castables derived from mullite aggregates synthesised from beach sand sillimanite, *Ceramic International* 29 (2003) 139-144.

- [7] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenyuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 797-802.
- [8] S. Ribeiro, J.A. Rodrigues, The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables, *Ceramic International* 36 (2010) 263-274.
- [9] E. Karadeniz, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, Properties of alumina based low-cement self flowing castable refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1849-1853.
- [10] M.D.M. Innocentini, C. Ribeiro, J. Yamamoto, A.E. Paiva, V.C. Pandolfelli, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, Drying behavior of refractory castables, *The American Ceramic Society Bulletin*, 80 [11] (2001) 47-56.
- [11] M.D.M. Innocentini, A.R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, B.A. Menegazzo, L.R.M. Bittencourt, R.P. Rettore, Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [6] (2002) 1517-1521.
- [12] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effects of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables, *Refractories Applications and News*, 9 [2] (2004) 12-16.
- [13] A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, J. Gallo, High alumina multifunctional refractory castables, *The American Ceramic Society Bulletin*, 80 [11] (2001) 34-39.
- [14] E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch, Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 1575-1583.
- [15] H. Hommer, K. Wutz, J.V. Seyerl, The effect of polycarboxylate ethers as deflocculants in castables, *Interceram, Refractory Manual*, 2007, 46-48.
- [16] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase diagrams for ceramists, Compiled at the National Bureau of Standards, The American Ceramic Society, 1969.
- [17] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castable, *Journal of the American Ceramic Society*, 27 (2007) 3489-3496.
- [18] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina-magnesia refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1953-1960.
- [19] S. Mukhopadhyay, T. Nath Sen, Sk. Mombassar Hassan, Panchugopal Pal, The properties of a low cement castable containing chemically prepared hydrous spinel, *Ceramics-Silikaty*, 49 [2] (2005) 97-103.

- [20] L.A. Diaz, R. Torrecillas, A.H. De Aza, P. Pena, S.De Aza, Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1499-1506.
- [21] L.A. Diaz, R. Torrecillas, Phase development and high temperature deformation in high alumina refractory castables with dolomite additions, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 67-72.
- [22] J. Soro, A. Smith, C. Gault, Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting, *Journal of the American Ceramic Society*, 26 (2006) 3799-3807.
- [23] F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, Room temperature quasi-brittle behavior of an aluminous refractory concrete after firing, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 [2] (2002) 165-172.
- [24] F. Thummen, C. Olagnon, N. Godin, Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 [15] (2006) 3357-3363.
- [25] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperatures, *Processing and Application of Ceramics*, 3 [4] (2009) 191-196.
- [26] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 358 (2006) 106-110.

9. Ispitivanje termostabilnosti niskocementnog vatrostralnog betona: uticaj temperature sinterovanja

Kao svi keramički materijali, vatrostralni betoni često imaju takvu primenu da bivaju izloženi termošoku (naglim i cikličnim promenama temperatura) koji mogu da dovedu do pucanja ozida. Svi vatrostralni materijali, stoga i betoni, u strukturi neizbežno sadrže određen broj grešaka u vidu pora, mikroprskotina i nečistoća. Kada se ovakav materijal podvrgne termošoku, kaljenjem između temperature T i T_0 , dolazi do skupljanja površine uzorka čemu se suprostavlja još uvek vruća unutrašnjost. Na površini se stvaraju zatezna naprezanja koja vode pojavi oštećenja skoncentrisanih na vrhu ovih "grešaka". Usled toga, može doći do stvaranja mikroprskotina i njihovog rasta, čija je posledica smanjenje mehaničke čvrstoće, sveopšte slabljenje i degradacija materijala. Prema Hasselmanovoj teoriji [1-3] broj prskotina, orijentacija i njihova interakcija igraju važnu ulogu u definisanju uticaja mikroprskotina na mehanička svojstva. Stoga, smanjenje čvrstoće sa porastom broja ciklusa termošoka verovatno predstavlja posledicu stvaranja i povezivanja oštećenja mikroprskotina koje je izazvao termošok [2,4]. Zbog toga je bilo važno razviti odgovarajuću metodologiju za određivanje preciznog rasta oštećenja neophodnog za predviđanje veka trajanja vatrostralnih materijala. Testiranje materijala na termošok najčešće se izvodi korišćenjem metode kaljenja u vodi koja predstavlja destruktivnu metodu i koja je godinama korišćena kao jedini eksperimentalni test ispitivanja termostabilnosti vatrostralnih materijala. Ova metoda zahteva veliki broj uzoraka radi statistički reprezentativnih rezultata, što je vodilo tome da će veliki broj uzoraka biti uništen i neupotrebljiv za dalja ispitivanja. To je bio razlog da se pažnja posveti razvoju novih nedestruktivnih metoda vezanih za karakterizaciju materijala tokom termošoka. Poslednjih godina, najveću pažnju privlače ultrazvučna merenja i analiza slike [5-7].

Cilj ove teze bio je ispitivanje termostabilnosti niskocementnog betona različite mikrostrukturne morfologije. Svi uzorci betona su sinterovani 3 sata na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, dok je primenjeni metod ispitivanja termostabilnosti bio eksperimentalna metoda kaljenja u vodi, tokom kog se periodično pratilo ponašanje materijala (pojava i rast prskotina).

Metoda se sastojala u sledećem: uzorci su zagrevani u peći na temperaturi 950 °C u trajanju od 40 minuta, nakon čega su vađeni i potapani u tekuću vodu do dubine 50 mm. U vodi temperature 10 - 25 °C, uzorci su zadržavani oko 3 minuta i ponovo vraćani u peć na zagrevanje. Prema standardizovanoj metodi, ciklično zagrevanje i hlađenje se ponavlja dok se na čeonj strani uzorka ne detektuje 50 % oštećenja površine, dok se broj cikličnih promena koje uzorak izdrži uzima kao pokazatelj njegove termostabilnosti i predstavlja kvantitativnu meru termičke postojanosti ispitivanog materijala. Nakon svakog petog ciklusa naglog hlađenja i zagrevanja, po tri uzoraka su odvajana za određivanje udela površinskih i unutrašnjih oštećenja, nakon čega je klasičnom destruktivnom metodom ispitivana čvrstoća betona.

Različita ispitivanja su primenjena sa ciljem da se prati ponašanje uzoraka tokom termošoka. Kao nedestruktivne metode primenjene su analiza slike površine i unutrašnjosti uzorka i ultrazvučna merenja, dok je za određivanje čvrstoće primenjena standardna laboratorijska procedura. Dobijeni rezultati su ukazali na dobru termostabilnost svih uzoraka, s obzirom da su svi izdržali više od 40 ciklusa bez pucanja. Naime, cilj teze bio je da se prati ponašanje i degradacija materijala tokom termošoka poređenjem rezultata dobijenih nedestruktivnim metodama (ultrazvučna merenja i analiza slike) sa rezultatima dobijenim destruktivnom metodom, odnosno pritisnom čvrstoćom koja je merena standardnom destruktivnom metodom ispitivanja.

Ponašanje betona i promene koje se javljaju tokom ispitivanja termostabilnosti praćeni su primenom sledećih analiza: stepen degradacije površine i unutrašnjosti uzorka određeni su analizom slike korišćenjem programa Image Pro Plus; stepen degradacije unutrašnjosti uzorka (šupljine i prskotine) određen je merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala, dok je sveopšta degradacija materijala praćena određivanjem promena mehaničkih svojstava, odnosno pritisne čvrstoće. U tezi će biti prikazana veza između otpornosti ispitivanog materijala na termošok, termomehaničkih svojstava, mikrostrukture i rasta prskotina. Razvijeni su i empirijski modeli za degradaciju čvrstoće materijala sa ciljem da se predvidi ponašanje i vek trajanja materijala. Modeli su urađeni na osnovu vrednosti merenja brzine longitudinalnog i transverzalnog ultrazvučnog talasa i stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka.

9.1 Stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja

Korišnjem programa Image Pro Plus i analizom slike kvantifikovan je stepen razaranja površine i unutrašnjosti uzorka pre i tokom termošoka. Ovaj način se pokazao kao veoma pogodan za određivanje stepena oštećenja materijala izazvanih termošokovima [5,8-20].

Fotografski i mikroskopski snimci uzoraka napravljeni su pre i tokom testa na termošok sa ciljem da se uoči i prati razlika između oštećene i neoštećene površine materijala. U ovoj tezi su na slikama 30, 33 i 36 prikazane samo po jedna strana kocke. U kvantitativnoj analizi stepena degradacije površine i proračunu učestvovalo je 5 strana kocke, dok je šesta korišćena za označavanje.

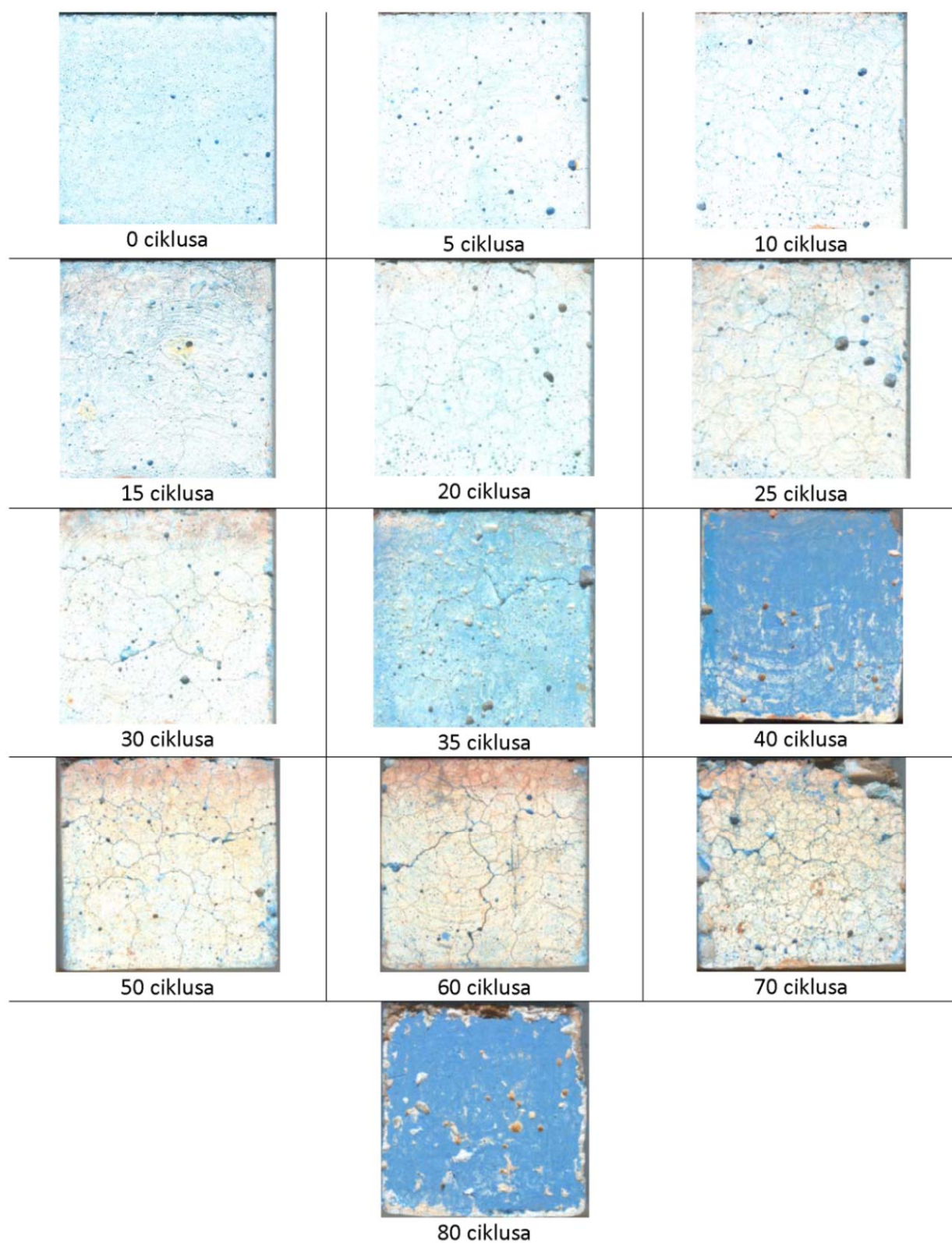
Stepen razaranja unutrašnjosti uzoraka praćen je promenama mikrostrukture tokom termošoka, skening elektronskim mikroskopom (SEM). SEM snimci uzoraka ukazuju da sa brojem ciklusa termošoka raste broj mikroprskotina, uglavnom na međugraničnim površinama agregat - matriks. Količina prskotina i morfologija (parametri zaobljenosti) kvantitativno su određeni analizom slike [21]. SEM je pokazao da se unutar ispitivanog materijala nalazi određen broj mikroprskotina, uglavnom međugranularnih, koje se u mnogim slučajevima javljaju kao granice razdvajanja zrna. Može se pretpostaviti da su mikroprskotine posledica velike razlike u termičkom širenju faza, o čemu će opširnije biti diskutovano dalje u tezi [22].

Kao što je opisano u delu koji se bavio primenjenim metodama, za meru nivoa oštećenja unutrašnjosti uzorka uzet je stepen poroznosti, koji je praćen u odnosu na idealnu analiziranu površinu mikrofotografije, zavisno od uvećanja. Svi rezultati su preračunati i upoređeni sa idealnom površinom i predstavljeni u %, $(P/P_0) \cdot 100$ %. S obzirom da određen stepen degradacije površine i unutrašnjosti uzoraka postoji i pre izlaganja termošoku, vrednost P_0 predstavlja oštećenu površinu jedne strane kocke (cm^2), odnosno oštećene površine mikrofotografije (μm^2) pre izlaganja termošoku, koja se određuje u odnosu na idealnu površinu strane kocke, odnosno mikrofotografije.

Za analizu stepena oštećenja površine idealna površina iznosi 16 cm^2 (strana kocke je $a = 4 \text{ cm}$), dok za mikrostrukturnu analizu stepena oštećenja unutrašnjosti iznosi $(74 \times 74) \mu\text{m}^2$ i $(31,5 \times 31,5) \mu\text{m}^2$, za uvećanja 1700 x i 4000 x, respektivno. P predstavlja izmerenu oštećenu površinu strane kocke u cm^2 , odnosno površine mikrofotografije u μm^2 , posle određenog broja ciklusa termošoka.

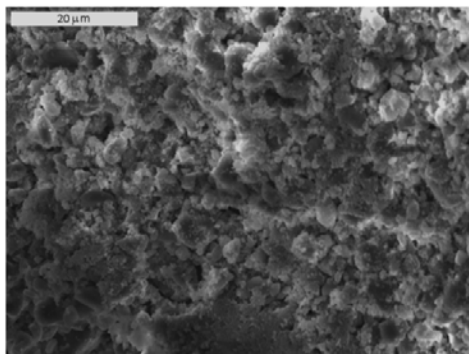
9.1.1 Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom termošoka

Na slici 30. prikazan je izgled površine uzoraka betona koji su sinterovani na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ nakon svakih 5 ciklusa termošoka, zaključno sa osamdesetim ciklusom. Vizuelnim pregledom uočava se da prve vidljive prskotine nastaju posle 15 ciklusa termošoka. Promena stepena oštećenja unutrašnjosti uzorka, odnosno poroznosti tokom termošoka, praćena je skening elektronskim mikroskopom, uvećanjima 1700 i 4000 puta, na svakih 10 ciklusa. Mikroskopski snimci i promene morfologije uzoraka sinterovanih na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ podvrgnutih termošoku prikazani su na slici 31. Analizom snimaka površine i mikrostrukture kvantifikovan je stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka, dok su rezultati u funkciji broja ciklusa termošoka prikazani na slici 32. Oblik analizirane površine bio je kvadrat čija je dimenzija strane iznosila $a = 4 \text{ cm}$.

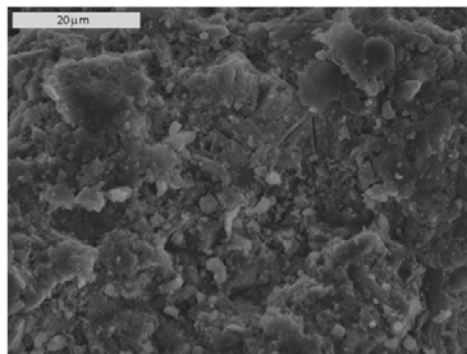


Slika 30. Izgled površine uzoraka niskocementnog betona (1100 °C) tokom termošoka

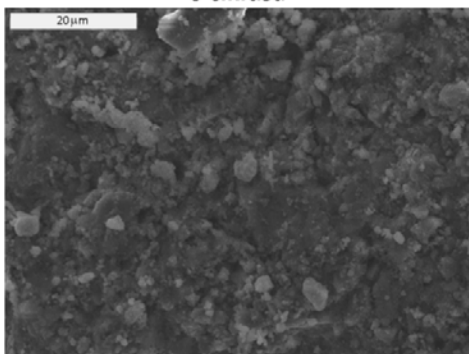
UVEĆANJE 1700 X



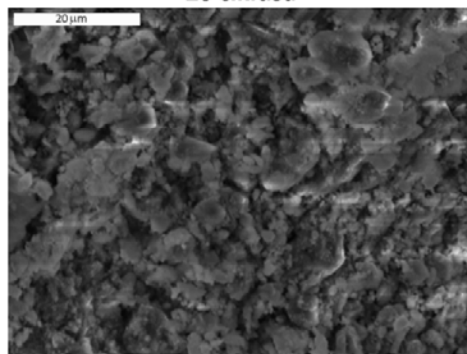
0 ciklusa



20 ciklusa

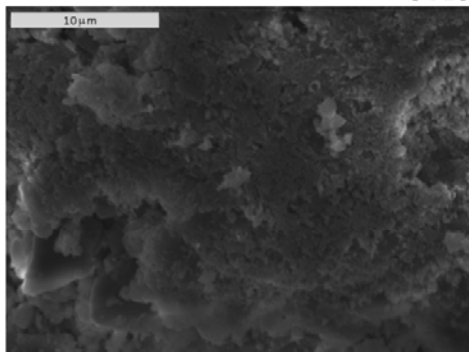


40 ciklusa

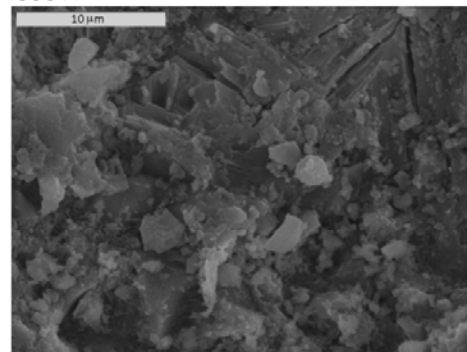


80 ciklusa

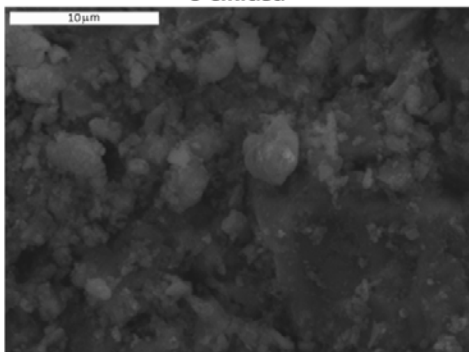
UVEĆANJE 4000 X



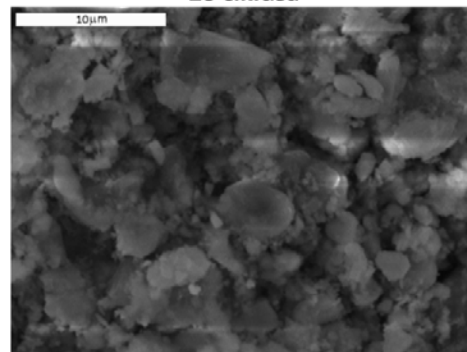
0 ciklusa



20 ciklusa

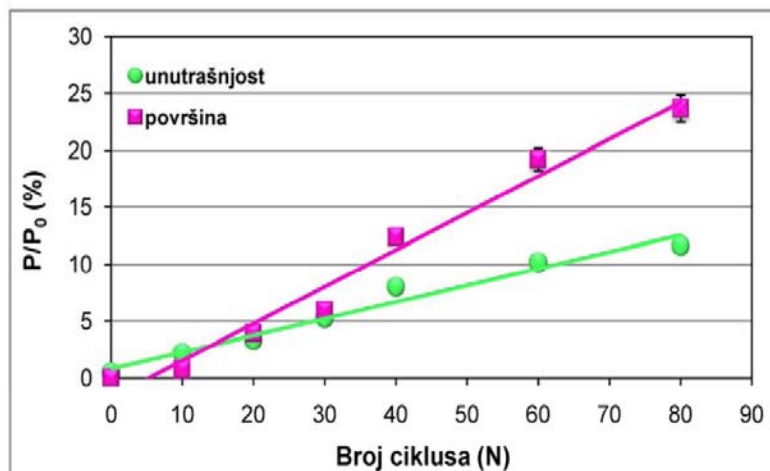


40 ciklusa



80 ciklusa

Slika 31. Morfologija uzoraka niskocementnog betona (1100 °C) tokom termošoka



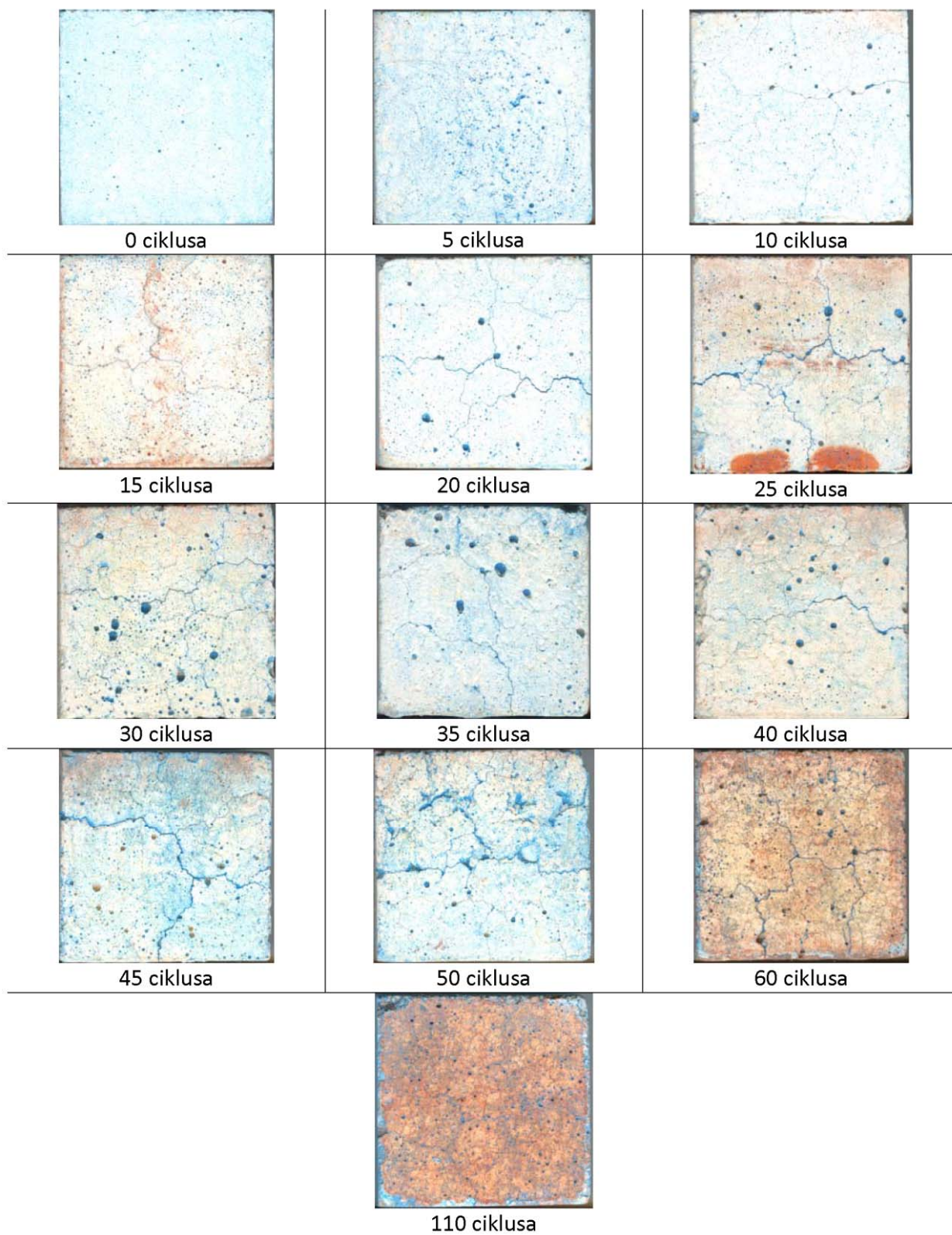
Površina: $y=0,324 x-1,697$; $R^2 = 0,975$

Unutrašnjost: $y=0,146 x+0,815$; $R^2=0,969$

Slika 32. Stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka tretiranih na 1100 °C tokom termošoka

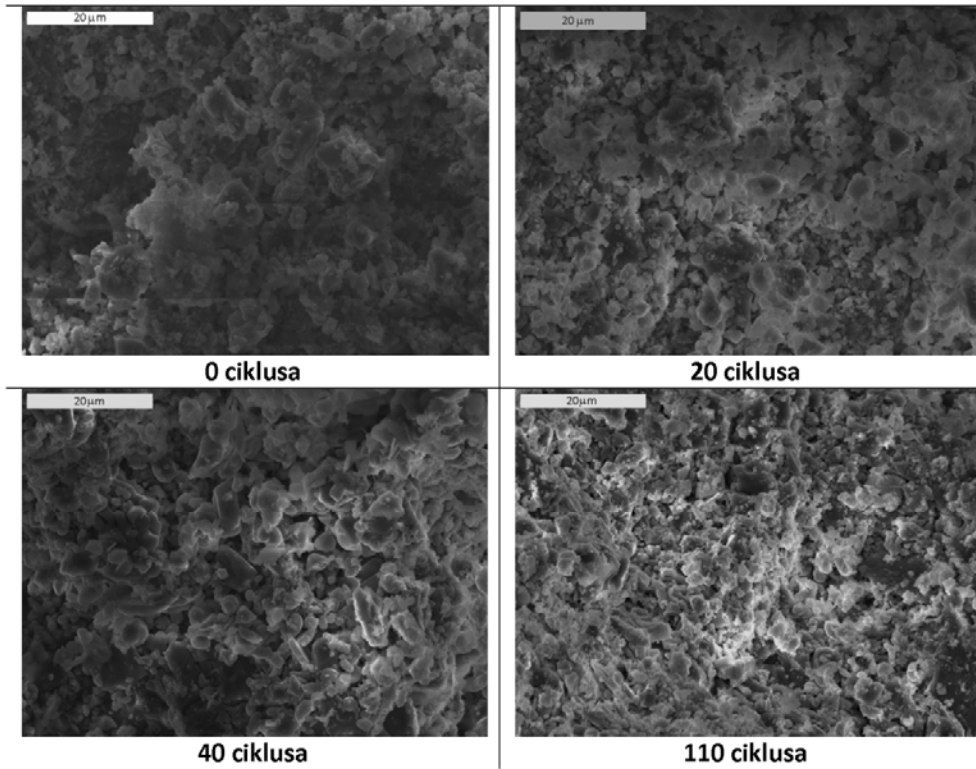
9.1.2 Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na 1300 °C tokom termošoka

Na slici 33. prikazan je izgled površine uzoraka betona sinterovanih na 1300 °C na svakih 5 ciklusa termošoka do 110. ciklusa, s tim da su za analizu uzete u obzir vrednosti do šezdesetog ciklusa. Prve vidljive prskotine detektovane su već nakon desetog ciklusa, dok je njihov rast uočen nakon 25 ciklusa termošoka. Morfološke promene u unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka koje su praćene skening elektronskim mikroskopom, uvećanjima 1700 i 4000 puta, na svakih 10 ciklusa termošoka prikazane su na slici 34. Na osnovu mikrostrukturnih snimaka praćene su promene stepena oštećenja tj. poroznosti niskocementnog betona podvrgnutog termošoku. Analizom slike površine i mikrostrukture kvantifikovan je stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka i prikazan u funkciji broja ciklusa termošoka na dijagramu slike 35. Oblik analizirane površine bio je kvadrat čija je dimenzija strane iznosila $a = 4$ cm.

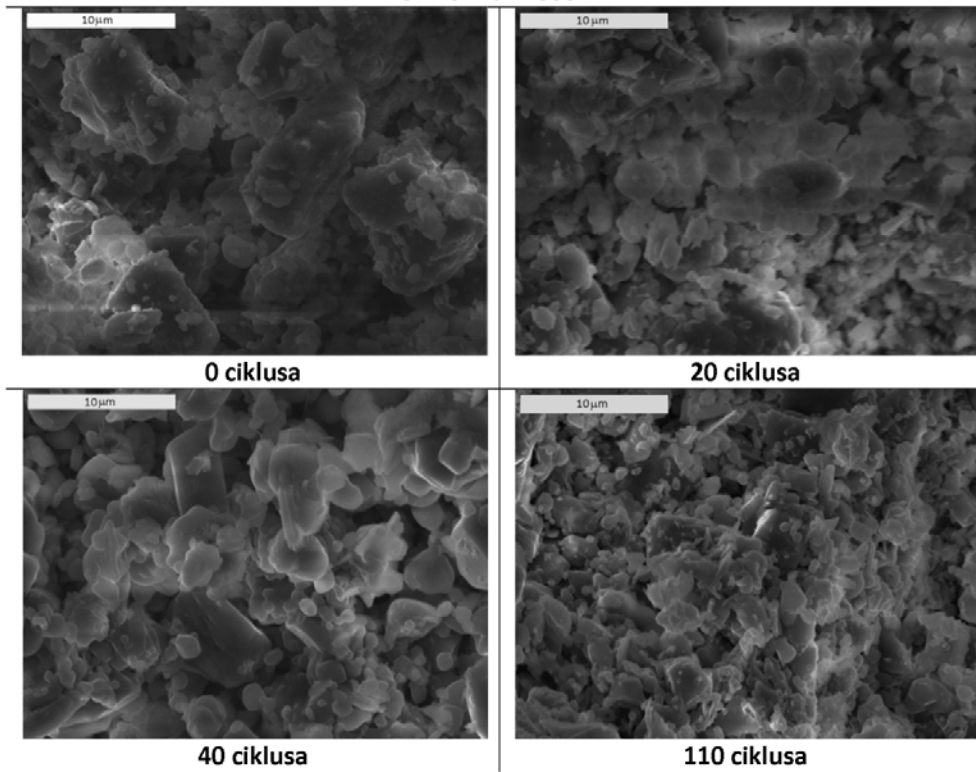


Slika 33. Izgled površine uzoraka niskocementnog betona (1300 °C) tokom termošoka

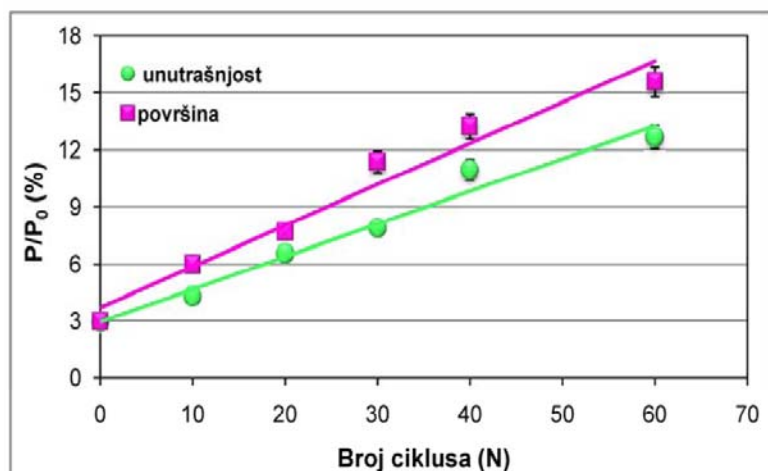
UVEĆANJE 1700 X



UVEĆANJE 4000 X



Slika 34. Morfologija uzoraka niskocementnog betona (1300 °C) tokom termošoka



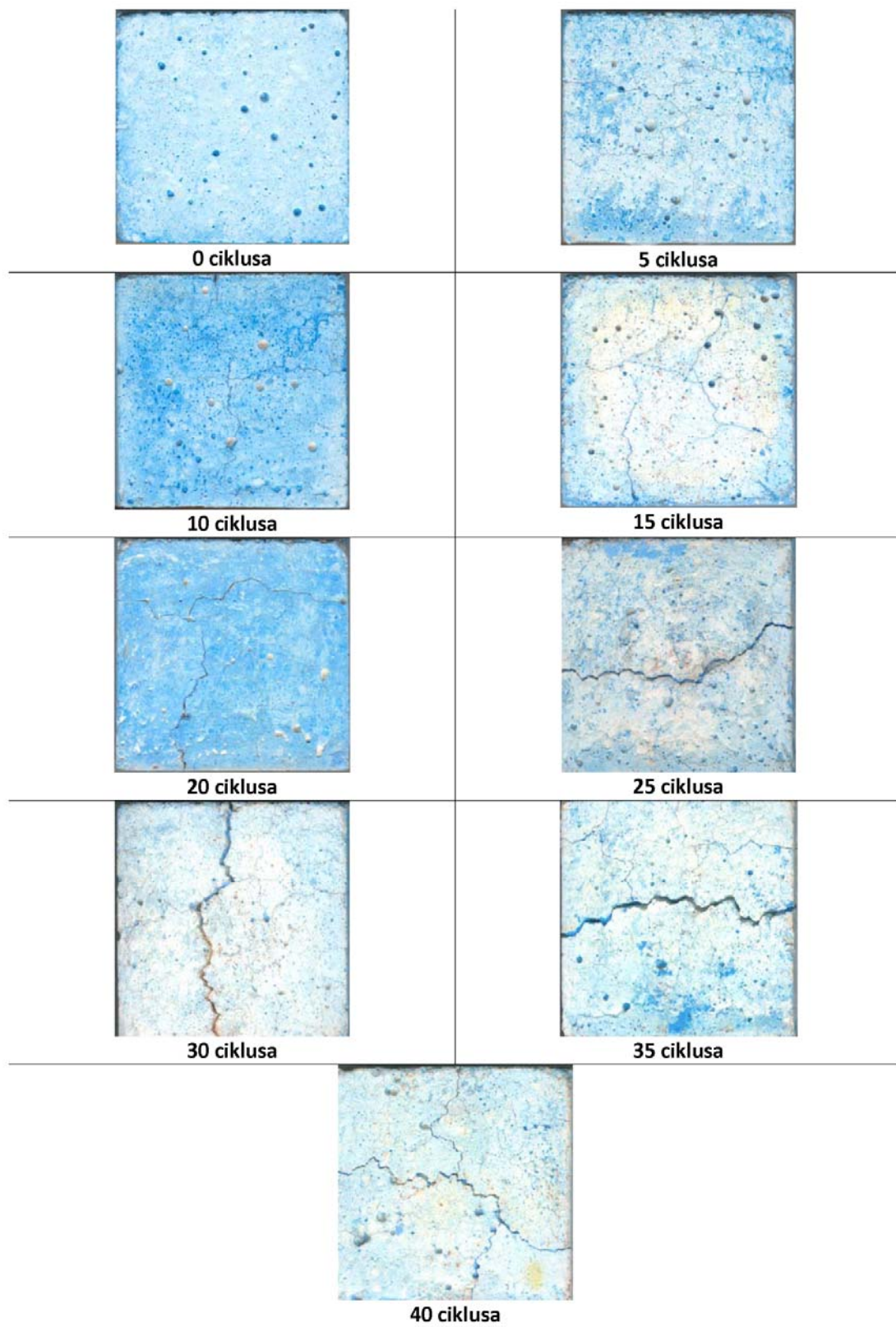
$$\text{Površina: } y=0,216x+3,703; R^2=0,964$$

$$\text{Unutrašnjost: } y=0,171x+2,954; R^2=0,974$$

Slika 35. Stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka tretiranih na 1300 °C tokom termošoka

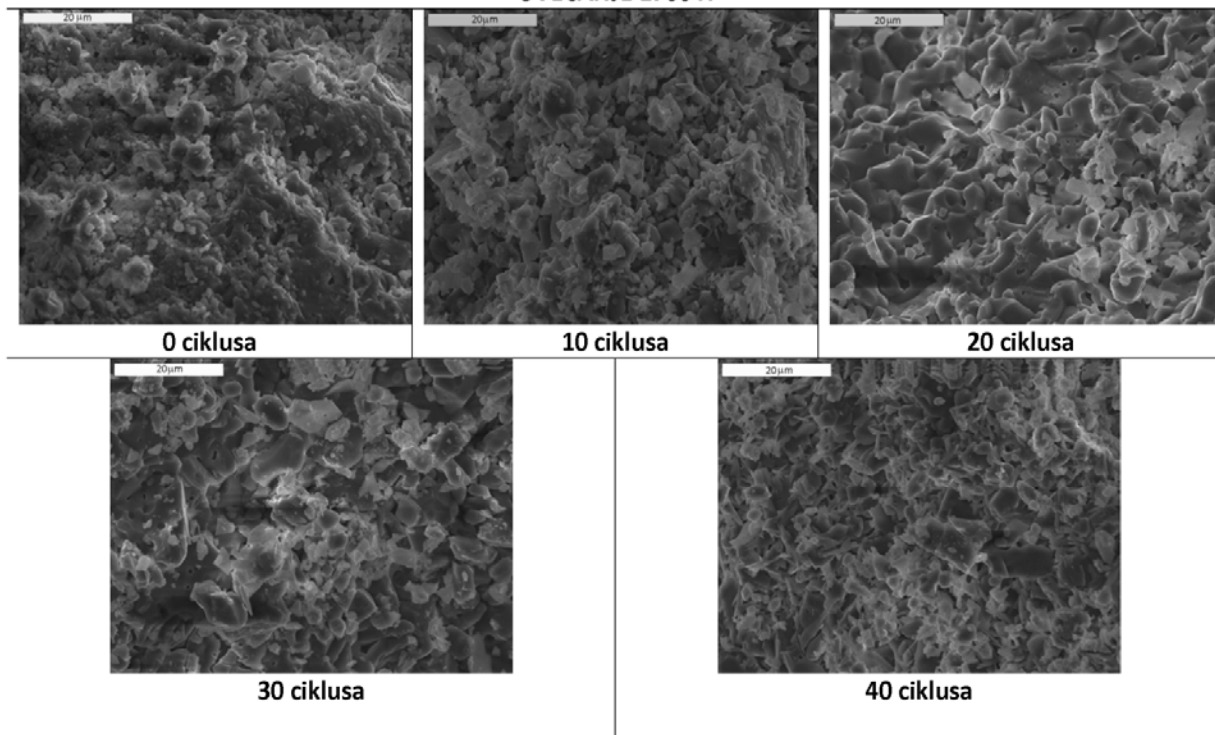
9.1.3 Stepen oštećenja niskocementnog betona sinterovanog na 1600 °C tokom termošoka

Na slici 36. prikazan je izgled površine uzoraka na svakih 5 ciklusa termošoka do četrdesetog ciklusa. Uzorci su izdržali samo 5 ciklusa bez pojave vidljivih prskotina na površini, ali se njihov rast sa daljim porastom broja ciklusa odvijao relativno sporo. Mikrostrukturne promene unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka praćene su skening elektronskim mikroskopom, uvećanjima 1700 i 4000 puta, na svakih 10 ciklusa termošoka. Snimci promene morfologije niskocementnog betona podvrgnutog termošoku prikazani su na slici 37. Analizom slike površine i mikrostrukture kvatnifikovan je stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka i prikazan u funkciji broja ciklusa termošoka na slici 38. Oblik analizirane površine bio je kvadrat čija je dimenzija strane iznosila $a = 4$ cm.

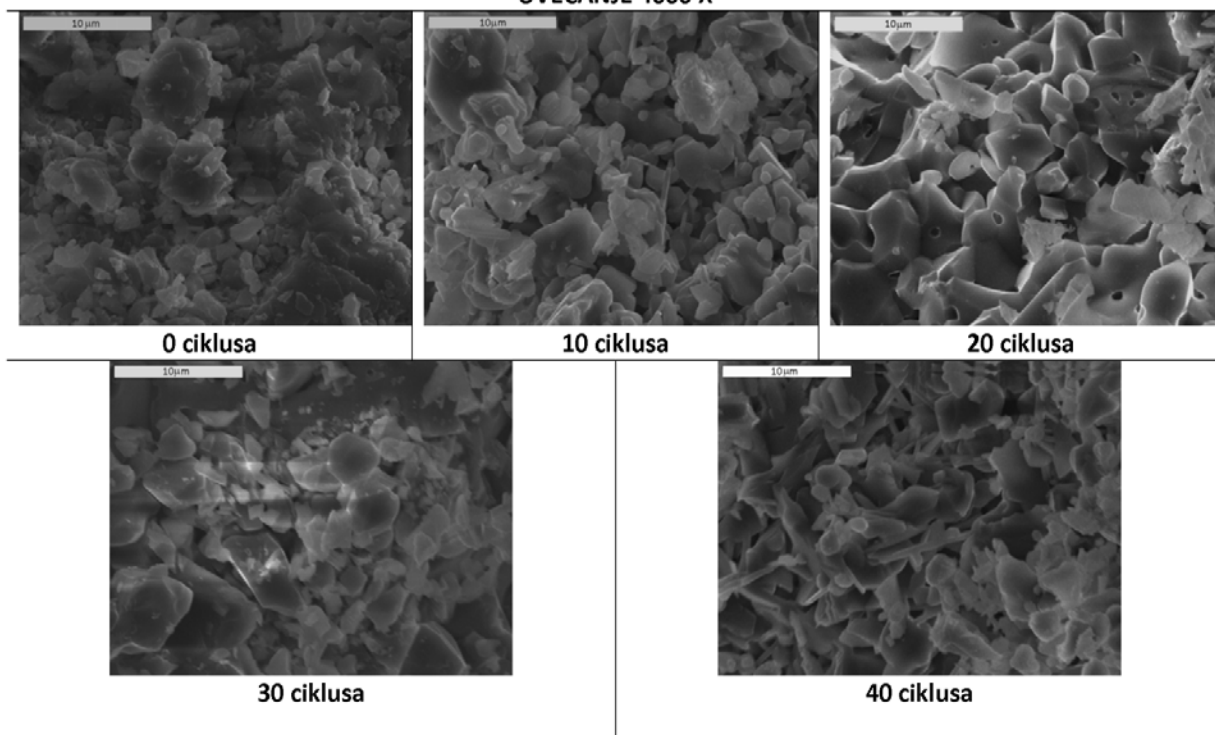


Slika 36. Izgled površine uzoraka niskocementnog betona (1600 °C) tokom termošoka

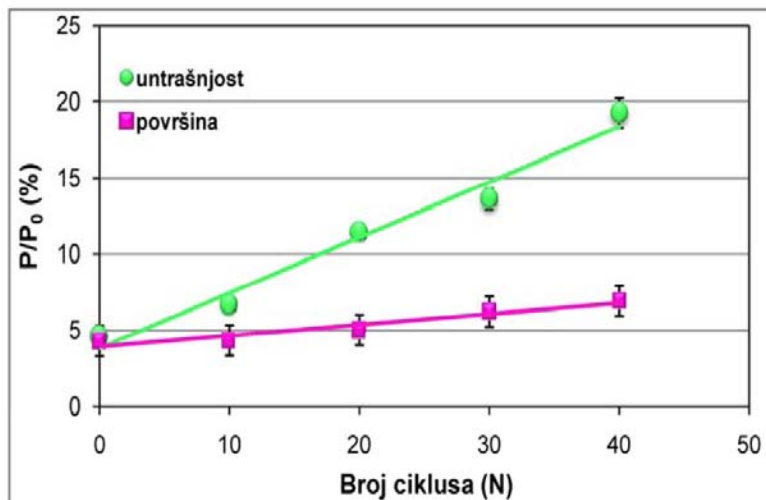
UVEĆANJE 1700 X



UVEĆANJE 4000 X



Slika 37. Morfologija uzoraka niskocementnog betona (1600 °C) tokom termošoka



$$\text{Površina: } y=0,071 x+3,93; R^2 = 0,928$$

$$\text{Unutrašnjost: } y=0,363 x+3,815; R^2=0,974$$

Slika 38. Stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka tretiranih na 1600 °C tokom termošoka

9.1.4 Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterovanja na stepen oštećenja niskocementnog betona tokom termošoka

Termostabilnost vatrostalnog betona meren ciklusima kaljenja u vodi ne daje odgovore na pitanja vezana za ponašanje pri termošoku, odnosno stepen oštećenja i pad čvrstoće koji su bitni za definisanje primene i određivanje veka trajanja vatrostalnih betona. Naime, standardna procedura testa otpornosti vatrostalnih materijala na termošok podrazumeva vizuelnu kontrolu, kod koje se za kraj testiranja uzima tačka kada je 50 % površine uzorka degradirano. Implementacijom kvantitativne analize slike radi određivanja stepena oštećenja, klasična metoda je u velikoj meri unapređena.

Kod svih uzoraka evidentan je određen stepen degradacije površine i unutrašnjosti, koji se javlja odmah nakon pripreme uzoraka, odnosno nakon sinterovanja na tri različite temperature i pre termošoka. Pored toga, uočeno je da različite strane uzorka imaju različite vrednosti stepena oštećenja, što predstavlja jedan od pokazatelja anizotropije materijala. Ukoliko je razlika između najveće i najmanje vrednosti oštećenja po stranama mala može se reći da se radi o materijalu male anizotropije i dobre termostabilnosti. Evidentno je da se sa porastom broja ciklusa termošoka i porastom temperature sinterovanja stepen anizotropije uzoraka smanjuje.

U tezi su prikazane srednje vrednosti oštećenja 5 analiziranih površina. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da stepen degradacije površine nakon pripreme i sinterovanja ima bitan uticaj na ponašanje materijala tokom termošoka.

Na osnovu merenja stepena oštećenja po stranama uočeno je da najveću anizotropiju pokazuju uzorci sinterovani na 1100 °C, dok se anizotropija smanjuje kod uzoraka sinterovanih na višim temperaturama. Takođe, primećeno je da razlike u vrednostima stepena degradacije površine po stranama rastu sa porastom broja ciklusa termošoka, u najvećoj meri kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C, dok u najmanjoj kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C. Može se očekivati da će anizotropija uzoraka imati uticaja na ponašanje materijala pri termošoku, tako što će veća anizotropija voditi stvaranju većih unutrašnjih naprezanja koja mogu biti uzrok pucanja uzorka, što ukazuje na manju termostabilnost materijala. Na osnovu ultrazvučnih merenja u tri pravca (x,y i z), koja će biti prikazana dalje u tekstu, biće potvrđeno postojanje anizotropije u unutrašnjosti uzoraka, što će takođe imati uticaj na ponašanje materijala pri termošoku.

Na osnovu rezultata srednjih vrednosti stepena oštećenja površine i unutrašnjosti sve tri serije uzoraka, uočava se da su pre početka testiranja vrednosti po temperaturama sinterovanja (serijama uzoraka) veoma bliske i da je određen stepen degradacije postojao pre početka testiranja materijala. Objašnjenje se može naći u tome što su posle pripreme betona, kao i vatrostalnih i keramičkih materijala uopšte, u mikrostrukturi prisutne nepravilnosti i defekti, obično pore i prskotine, koje se smatraju nepoželjnim za određene primene [23]. Prisutni defekti su veoma važni i ne smeju se zanemariti prilikom karakterizacije materijala, zbog toga što imaju bitan uticaj na svojstva, na primer mehanička svojstva, modul elastičnosti i otpornost na termošok [24]. Na osnovu makro i mikro snimaka sve tri serije uzoraka može se zaključiti da su defekti manje-više nasumice raspoređeni u strukturi betona, što se mora imati u vidu pri određivanju nekih svojstava materijala čije vrednosti mogu varirati u sva tri pravca ispitivanja, što bi bio još jedan pokazatelj anizotropije materijala. Pored toga, primetan je priličan broj defekata na granici agregat-matriks, gde se dešavaju glavne promene prilikom termošoka i gde je primećen porast broja međugranularnih mikroprskotina. Na osnovu rezultata prikazanih na dijagramima evidentan je porast stepena oštećenja sa brojem ciklusa termošoka kod svih

uzoraka, kao i odlična korelacija nivoa oštećenja sa brojem ciklusa ($R^2 > 0,9$). Porast stepena degradacije materijala posledica je pojave prskotina i njihovog rasta izazvanih naprezanjima nastalim usled razlike u termičkom širenju zrna agregata i matriksa (anizotropija u termičkom širenju) i zbog nelinearne temperaturske raspodele tokom termošoka.

Prosečan stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka sinterovanih na 1100 °C pre testa iznosio je 0,007 % i 0,43 %, respektivno, što se može smatrati zanemarljivo malim vrednostima u odnosu na idealnu površinu ($P_0 = 16 \text{ cm}^2$), čime se objašnjava velika otpornost ispitivanog materijala na termošok. Promena stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka veoma je slična do četrdesetog ciklusa, nakon čega stepen oštećenja površine raste većom brzinom nego u unutrašnjosti uzorka. Razlika u stepenu oštećenja površine i unutrašnjosti može indukovati dodatna naprezanja koja za posledicu mogu imati stvaranje prskotina i pucanje materijala pri termošoku. S obzirom na to da se prema standardizovanoj laboratorijskoj proceduri uzorci podvrgavaju testu na termošok do trenutka kad se 50 % prvobitne površine uzorka ošteti, dok se u slučaju uzoraka sinterovanih na 1100 °C stepen oštećenja površine od 23 % i unutrašnjosti od 11,6 % postiže nakon 80. ciklusa, može se zaključiti da uzorci ove serije pokazuju dobru termostabilnost.

Uzorci sinterovani na 1300 °C su pre izlaganja termošoku pokazali nešto veće vrednosti stepena oštećenja površine i unutrašnjosti u odnosu na uzorke sinterovane na 1100 °C i iznosili su 2,95 % i 2,92 %, respektivno. Isto kao kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C, sa brojem ciklusa termošoka stepen oštećenja površine raste brže nego u unutrašnjosti uzorka, dok se razlika u vrednostima uočava već nakon desetog ciklusa. Takođe, može se zaključiti da razlika u vrednostima oštećenja površine i unutrašnjosti sa brojem ciklusa termošoka raste sporije kod uzoraka ove serije nego kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C. Uzorci su izdržali 60 ciklusa termošoka, nakon čega je stepen oštećenja površine bio samo 15,88 %, dok je stepen oštećenja unutrašnjosti iznosio 12,66 %. S obzirom da su uzorci izdržali 110 ciklusa, može se reći da uzorci sinterovani na 1300 °C pokazuju dobro ponašanje pri termošoku i izuzetnu termostabilnost.

Što se tiče uzoraka sinterovanih na 1600 °C, stepen oštećenja površine i unutrašnjosti pre termošoka iznosio je 4,3 % i 4,5 %, respektivno, što ukazuje na to da će u odnosu na druge dve serije ovi uzorci pokazati manju otpornost na termošok. Razlika između vrednosti oštećenja

površine i unutrašnjosti primećuje se već nakon desetog ciklusa, dok su uzorci nakon 40 ciklusa imali samo male vidljive prskotine na površini. Naime, nakon 40 ciklusa termoškoka stepen oštećenja površine i unutrašnjosti iznosio je 6,95 % i 19,26 %, respektivno.

S obzirom na to da je stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C posle 40 ciklusa termoškoka iznosio 12,39 % i 7,98 %, odnosno 13,23 % i 10,94 %, respektivno, dok uzoraka sinterovanih na 1600 °C iznosio 6,95 % i 19,26 %, može se zaključiti da se uzorci sinterovani na 1600 °C ponašaju drugačije od uzoraka druge dve serije. Naime, kod ove serije uzoraka, degradacija površine nije dominantna tokom testa već degradacija unutar uzorka. Stepenn oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka pokazuje isti trend tokom testa na termošok, s tim da se porast stepena oštećenja unutar uzorka dešava brže nego na površini. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da će ljuštenje uzorka tipično tokom testa na termošok biti zanemarljivo u slučaju uzoraka sinterovanih na 1600 °C, dok će pojava eksplozivnog pucanja kod ovih uzoraka biti očekivana. Ovakvo ponašanje tumači se uticajem indukovanih naprezanja unutar uzorka, koji raste sa brojem ciklusa testiranja. Evidentno je da uzorci sinterovani na 1600 °C pokazuju veći stepen oštećenja unutrašnjosti nego površine, dok je kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C obrnuto, stepen oštećenja površine je veći nego u unutrašnjosti i shodno tome je dominantno oštećenje na površini. Takođe, kod ove dve serije uzoraka može se očekivati izraženije ljuštenje površine uzorka tokom termoškoka. Prskotine i defekti na površini i unutar uzorka su vidljivi i detektovani u sinterovanoj strukturi pre ispitivanja termostabilnosti, ali je primetno da se njihov rast tokom testa odvija veoma sporo u slučaju uzorka sinterovanih na 1300 °C, verovatno zbog toga što je razlika u stepenima oštećenja površine i unutrašnjosti u ovom slučaju najmanja. Pored toga, na osnovu linerane regresione analize i nagiba krivih sa slika 32, 35 i 38 može se zaključiti da uzorci sinterovani na 1600 °C pokazuju najveću razliku u ponašanju površine i unutrašnjosti uzorka, tako što je brzina degradacije unutrašnjosti uzorka najveća, dok je brzina degradacije površine najmanja u odnosu na sve posmatrane uzorke. Najmanju razliku u brzini degradacije površine i unutrašnjosti pokazali su uzorci sinterovani na 1300°C, što objašnjava najstabilnije ponašanje ovih uzoraka u uslovima naglih promena temperature.

Kod sve tri serije uzoraka stepen oštećenja površine i unutrašnjosti nije prešao 50 % nakon 40 ciklusa naglog hlađenja i zagrevanja, preciznije, najveći nivo oštećenja nije prešao 25 %, što ukazuje na izuzetno dobro ponašanje materijala pri termošoku. Uzorci sinterovani na 1300 °C pokazali su izuzetnu termostabilnost (110 ciklusa), što se može objasniti najmanjom razlikom u stepenu degradacije površine i unutrašnjosti uzorka.

Kao što je pomenuto, stepen oštećenja u unutrašnjosti uzoraka predstavlja meru poroznosti koja je određena na osnovu SEM snimaka i kvantitativnom analizom slike. Na osnovu toga, početna poroznost odnosno stepen oštećenja unutar uzorka betona je u uzorcima sinterovanim na sve tri temperature veoma mali (< 4,5 %), što je verovatno posledica male količine mikroprskotina između velikih zrna agregata i matriksa, kao i male otvorene poroznosti krupnog zrna agregata pločaste glinice, koja iznosi ≤ 5 %.

Analiza slike ima mogućnost da prati razvoj degradacije materijala (površine i unutrašnjosti), što je povezano sa kvalitetom međupovršine agregat-matriks. Simonin i saradnici [25,26] su utvrdili da su mikroprskotine nastale na granici agregat-matriks odgovorne za promene svojstava materijala tokom termošoka. Mikroskopskim analizama je kod ispitivanih uzoraka uočeno prisustvo ovakvih međupovršinskih mikroprskotina. Takođe, tokom termošoka dolazi do mikrostrukturnih promena i efekta termičkog starenja što vodi slabljenju međupovršine agregat-matriks, dok kao posledica toga može doći do ispadanja zrna agregata iz strukture betona. Ispadanje zrna agregata može se uočiti na fotografskim snimcima koji su korišćeni za procenu stepena oštećenja površine, prevučeni kredom radi postizanja boljeg kontrasta i bolje razlike između oštećene i neoštećene površine.

Sa porastom temperature sinterovanja i polaznog stepena oštećenja uzoraka, tokom termošoka uočljiv je pad brzine oštećenja površine i porast brzine oštećenja unutrašnjosti. Ovakvo ponašanje može se povezati sa svojstvima, mikrostrukturom i faznim sastavom betona, odnosno matriksa sinterovanih na tri različite temperature. Ispitivani vatrostalni beton pokazuje složenu mikrostrukturu koju karakterišu kristalne faze različitog koeficijenta termičkog širenja i modula elastičnosti. U strukturi uzoraka sinterovanih na 1100 °C određeno je prisustvo A i CA faza, u strukturi sinterovanoj na 1300 °C identifikovano prisustvo A i CA₂ faza, dok je u strukturi sinterovanoj na 1600 °C detektovano prisustvo A i CA₆ faza, što se vidi na slikama 26-28 i

potvrđeno SEM snimcima prikazanim na slici 29. (a-c). Naime, faze CA, CA₂ i CA₆ su uglavljene i raspoređene unutar faze A, koja je u matriksu prisutna u većini. Sve pritutne faze u strukturi betona imaju veoma male vrednosti koeficijenta termičkog širenja, što bi trebalo da je pokazatelj dobre termostabilnosti ispitivanog materijala; najbolju termostabilnost imaju materijali sa najmanjim koeficijentom termičkog širenja. Međutim, tokom termošoka dolazi do stvaranja unutrašnjih naprezanja koja su posledica neravnomernog širenja različitih faza u matriksu. Na primer, CA₆ faza je termodinamički kompatibilna sa A fazom, i obe imaju sličan koeficijent termičkog širenja ($\approx 8,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Međutim, termičko širenje ove dve faze je veoma anizotropno, s obzirom da je $\alpha_A = 7,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ i $\alpha_C = 11,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, tako da se može očekivati neslaganje u termičkom širenju čestica A i CA₆. Razlike u termičkom širenju ove dve faze prilikom naglih promena temperature mogu izazvati anizotropiju materijala i stvaranje termičkih naprezanja, koja mogu da prouzrokuju pojavu mikroprskotina oko napregnute granice između dve faze i njihov dalji rast [27,28]. Koeficijent termičkog širenja CA₂ faze iznosi $2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, tako da se može očekivati da će kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C doći do indukovanja naprezanja između dve prisutne faze (A i CA₂).

Zaostalo naprezanje (P) između dve faze tokom termošoka može se oceniti na osnovu jednačine (35) [12,29]:

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{(1+\nu_m)}{2E_m} + \frac{(1-2\nu_p)}{E_p}} \quad (35)$$

gde je $\Delta\alpha$ -razlika između koeficijenata termičkog širenja dve faze, ΔT -opseg temperatura kaljenja, ν -Poissonov odnos, E-Jungov modul elastičnosti.

Kada je koeficijent termičkog širenja druge po količini prisutne faze veći od koeficijenta osnovnih zrna, druga faza koja se formira na granici zrna trpi zatezna naprezanja, dok je udeo intergranularnih prskotina veoma veliki. Na ovaj način, usled ovog mehanizma i promene pravca rasta prskotine i grananja zrna oko velikih izduženih zrna A moguće je obezbediti dobru otpornost materijala na termošok uprkos prisustvu prskotina.

Prethodni prikaz znači da usled postojanja razlike u termičkom širenju različitih kristalnih faza dolazi do unutrašnjih naprezanja unutar uzorka vatrostalnog betona izloženog termošoku [12,30]. Iako se unutrašnja naprezanja u modelu dvofaznog sistema mogu izračunati analitičkim jednačinama [12,30-33], raspodela naprezanja u "realnim" sistemima je mnogo složenija zbog postojanja anizotropije unutar pojedinačnih zrna i u interakcijama čestica - čestica. Drugi izvor unutrašnjeg naprezanja pri termošoku predstavlja anizotropija modula elastičnosti različitih faza [12,34,35] koja proračun čini još složenijim. Pošto vatrostalni materijali u radnom stanju pri termošoku prenose toplotu, termička naprezanja mogu da se jave i usled neslaganja u toplotnoj provodljivosti [12,36]. Sve ovo treba imati u vidu prilikom praćenja ponašanja materijala tokom termošoka.

Literatura

- [1] A. Campas, T.A. Bier, Possibilities of special cements in ceramic applications, *Journal de Physique IV* (1993) 1341-1346.
- [2] D.N. Boccaccini, M. Cannio, T.D. Volkov - Husovic, E. Kamseu, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A. R. Boccaccini, Service life prediction for refractory materials, *Journal of Material Science* 43 (2008) 4079-4090.
- [3] D.P.H. Hasselman, J.P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, *The American Ceramic Society Bulletin*, 58 [9] (1979) 856-860.
- [4] A.R. Boccaccini, C.B. Ponton, K.K. Chawla, Development and healing of matrix microcracks in fibre reinforced glass matrix composites: assessment by internal friction, *Materials Science Engineering A*, 241 (1998) 141-150.
- [5] D.N. Boccaccini, Elie Kamseu, T.D. Volkov-Husovic, M.Cannio, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Characterization of thermal shock damage in cordierite - mullite refractory materials by non - destructive methods, *4th Balkan Conference on Metallurgy Proceedings*, Sept. 27-29, 2006, Zlatibor, Serbia.
- [6] F. Aly, C.E. Semler, Prediction of refractory strength using non destructive sonic measurements, *The American Ceramic Society Bulletin*, 64 [12] (1985) 1555-1558.
- [7] T.D. Volkov Husovic, R.M. Jancic, D. Mitrovic, Image analysis used to predict thermal stability of refractories, *The American Ceramic Society Bulletin*, 84 [10] (2005) 1-5.

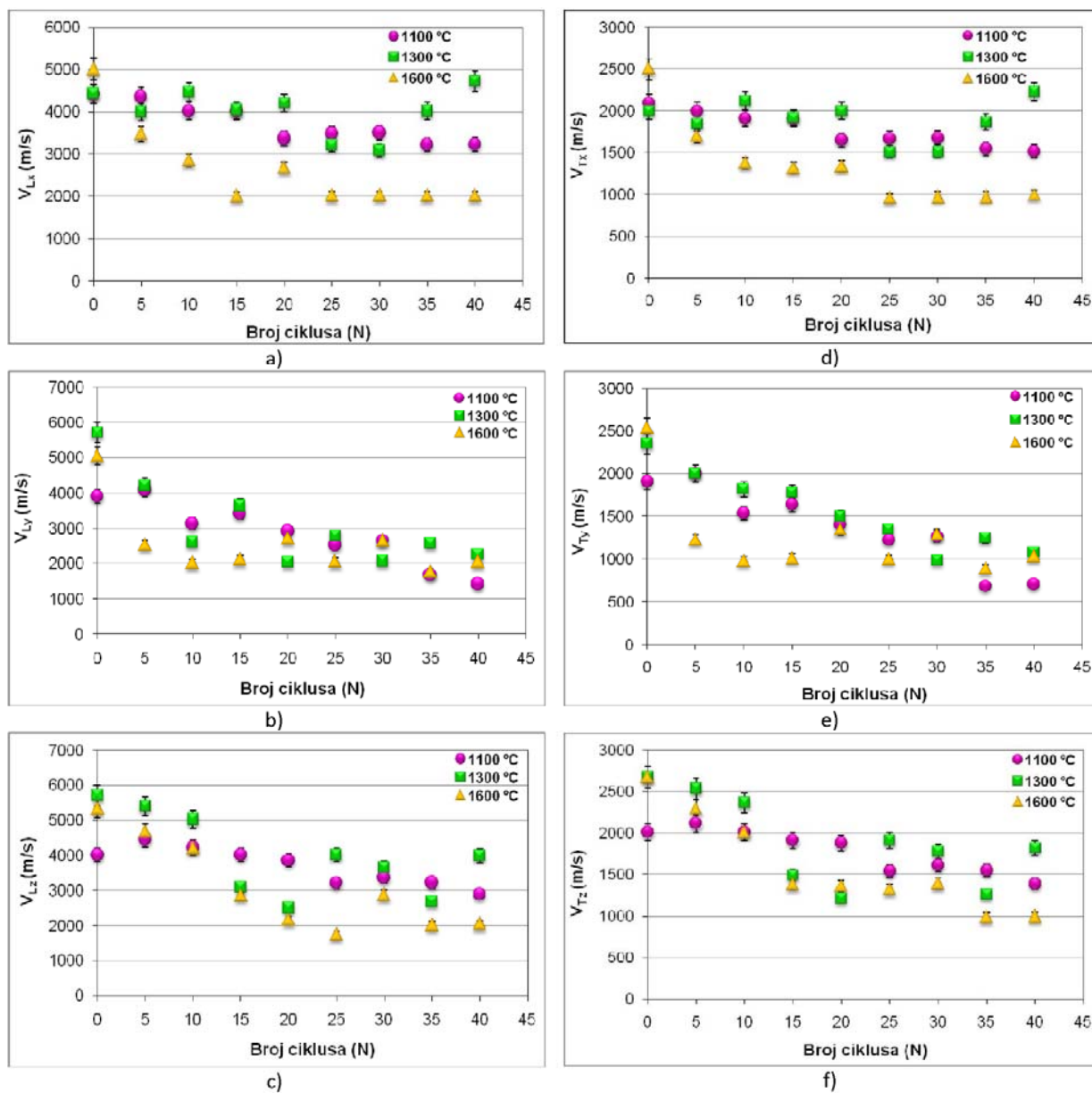
- [8] S. Marenovic, M. Dimitrijevic, T. Volkov- Husovic, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of refractory composites, *Ceramic International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [9] Image Pro Plus, Version 4.0. for Windows, Media Cybernetics, Silver Spring,
- [10] T.D. Volkov Husovic, J. Majstorovic, M. Cvetkovic, Thermal stability of alumina based refractory, *The American Ceramic Society Bulletin*, 85 [3] (2006) 14-15.
- [11] T.D. Volkov Husovic, R.M. Jancic, Thermal Stability of alumina based refractory, *Industrial Ceramics*, 21 [1] (2002) 1559-164.
- [12] D.N. Boccaccini, C. Leonelli, M.R. Rivasi, M. Romagnoli, A.R. Boccaccini, Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories, *Ceramic International*, 31 [3] (2005) 417-432.
- [13] T. Volkov Husovic, Monitoring the damage level during thermal stability testing of refractory sample using sonic measurement, *Journal of Metallurgy*, 8 [3] (2002) 207-215.
- [14] T. Volkov Husovic, Thermal stability testing of refractory specimen, *Journal of Testing and Evaluation*, 35 [1] (2006) 1-5.
- [15] S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3303-3309.
- [16] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Termomechanical properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, early view, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545.x
- [17] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 (2010) 211-219.
- [18] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175.
- [19] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperatures, *Processing and Application of Ceramics*, 3 [4] (2009) 191-196.
- [20] J. Dostanic, M. Dimitrijevic, R. Jancic Hajneman, T. Volkov Husovic, Primena analize slike u karakterizaciji materijala, SIM, Beograd, 2008.
- [21] G.A. Baxes, Digital image processing principle and applications, John Wiley and sons Inc, New York, 1994, 157.
- [22] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845.

- [23] F.A. Berutti, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Relationship between the ultrasonic velocity and the degree of sintering of alumina - based materials, *Materials and Design*, 31 (2010) 3996-4000.
- [24] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 785-793.
- [25] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina - magnesia refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1953-1960.
- [26] F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, Thermomechanical behavior of high alumina refractory castables with synthetic spinel additions, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 [10] (2000) 2481-2490.
- [27] A.J. Sanchez-Herencia, R. Moreno, C. Baudin, Fracture behavior of alumina-calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 2575-2583.
- [28] H.J. Liaw, J. Wei, Wen-Cheng, Calcium aluminate composites with controlled duplex structures II Microstructural development and mechanical properties, *Journal of Ceramic Process Research*, 6 [3] (2005) 230-235.
- [29] R.W. Davidge, *Mechanochemical behavior of ceramics*, London: Cambridge University; 1979.
- [30] R.A. Haber, R.M. Anderson, Engineering Properties of glass matrix composites in: *Ceramics and Glasses*, vol. 4: Engineered Materials Handbook, Ed. ASM Intl. USA, 1991, 862.
- [31] P.S. Nicholson, Crack path and the toughening of brittle materials by second phase particles, *High Temperature Science*, 13 (1980) 279-297.
- [32] W.J. Frey, J.D. MacKenzie, Mechanical properties of selected glass - crystal composites, *Journal of American Ceramic Society*, 2 (1967) 124-130.
- [33] A.G. Evans, The role of inclusions in the fracture of ceramic materials, *Journal of Material Science*, 9 (1974) 1145-1152.
- [34] R.L. Bartolotti, R.M. Fulrath, Effect of micromechanical stress concentrations on strength of porous glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 50 (1967) 558-562.
- [35] V.D. Krstic, Fracture of brittle solids in the presence of thermoelastic stresses, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) 589-593.
- [36] R. Morena, K. Niihara, D.P.H. Hasselman, Effect of crystallites on surface damage and fracture behaviour of a glass - ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, 66 (1983) 673-682.

9.2 Promena brzine prostiranja ultrazvuka i modula elastičnosti niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja

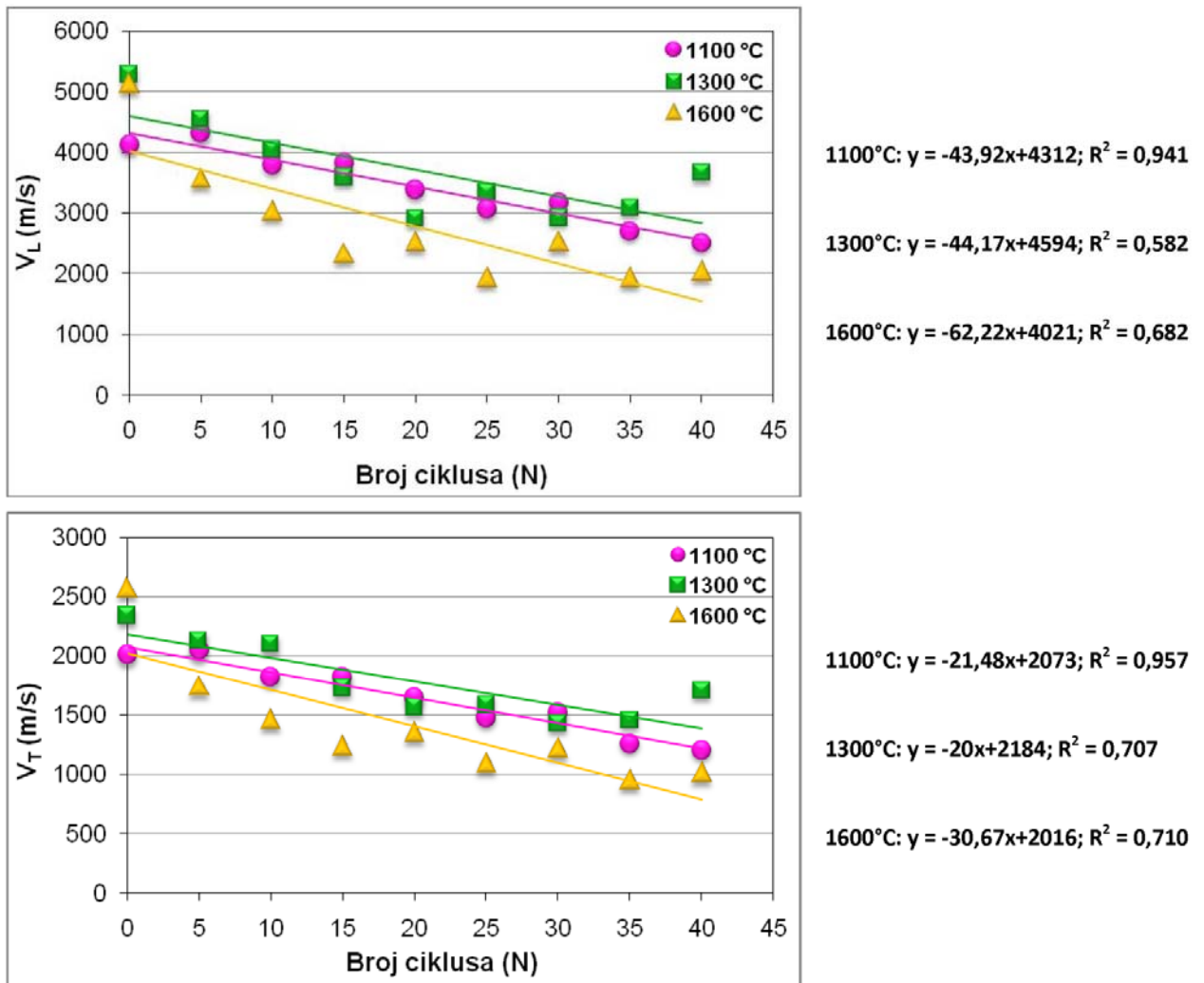
Dosadašnja istraživanja su pokazala da ultrazvučni talas (puls) putuje manjom brzinom kroz materijale veće poroznosti i manje gustine, odnosno da ovakvi materijali imaju manje vrednosti Jungovog modula elastičnosti i pokazuju lošija elastična svojstva [1,2]. Kada se materijal podvrgne termošoku, odnosno naglim promenama temperature, dolazi do nukleacije (stvaranja) mikroproskopina i njihovog rasta, dok kao posledica toga dolazi do smanjenja brzine ultrazvučnog talasa pri prolasku kroz materijal. Pored toga, kao rezultat stvaranja i rasta prskotina javlja se gubitak čvrstoće i elastičnosti, odnosno sveopšta degradacija materijala, pa se razvoj oštećenja materijala usled termošoka može direktno pratiti merenjem nekog mehaničkog svojstva. U okviru teze korišćena je metoda merenja brzine ultrazvuka kojom su praćene promene nastale u unutrašnjosti materijala. S obzirom da na brzinu ultrazvučnog talasa utiču poroznost, gustina i elastična svojstva materijala, merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala direktno je praćen razvoj oštećenja uzoraka tokom termošoka. Preciznije, promena brzine ultrazvuka predstavlja pokazatelj dešavanja unutar betona tokom termošoka, tako što omogućava detekciju stvaranja i rasta kritičnih prskotina od mikro do makro nivoa u transverzalnom pravcu koje vode oštećenjima i pucanju uzorka. Kod betona se može očekivati da matriks bolje propušta ultrazvučne talase od krupnozrnih agregata. Pored toga, na granici zrno agregata - matriks može doći do disperzije talasa i opadanja brzine ultrazvučnog talasa [2].

Strukturne promene vatrostalnih uzoraka betona podvrgnutih testu na termostabilnost metodom brzog hlađenja u vodi praćene su merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala (longitudinalnog i transverzalnog), u sva tri pravca (x, y i z), dok su rezultati uzoraka sinterovanih na sve tri temperature (tri serije) u funkciji broja ciklusa prikazani na slici 39. Pored toga što se rezultati merenja mogu koristiti za praćenje ponašanja i promena elastičnih svojstava niskocementnog betona podvrgnutog termošoku, moguća je i analiza anizotropije materijala.



Slika 39. Promena brzine prostiranja longitudinalnog i transverzalnog ultrazvučnog talasa u tri pravca tokom termoškoka zaviso od temperature sinterovanja betona

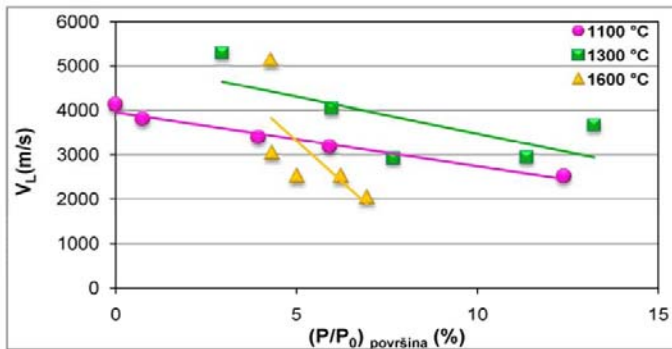
Promene srednjih vrednosti ultrazvučnih brzina longitudinalnog i transverzalnog talasa u zavisnosti od broja ciklusa termoškoka prikazane su na slici 40. Brzina ultrazvuka u svim slučajevima opada sa porastom broja ciklusa termoškoka; kod sve tri serije uzoraka nagib krive je najveći do 20. ciklusa, što znači da je u tom periodu primetan najveći pad brzine, nakon čega se brzina ultrazvučnog talasa menja veoma malo.



Slika 40. Promene srednjih vrednosti V_L i V_T tokom termošoka

Promene ultrazvučnih brzina mogu se korelisati sa brojem ciklusa termošoka, ali i sa stepenom oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka, slike 41 i 42. U svim slučajevima se uočava trend opadanja ultrazvučne brzine tokom termošoka. Dobijene vrednosti izmerenih ultrazvučnih brzina iznad 1000 m/s ukazuju da postoji određena poroznost uzorka.

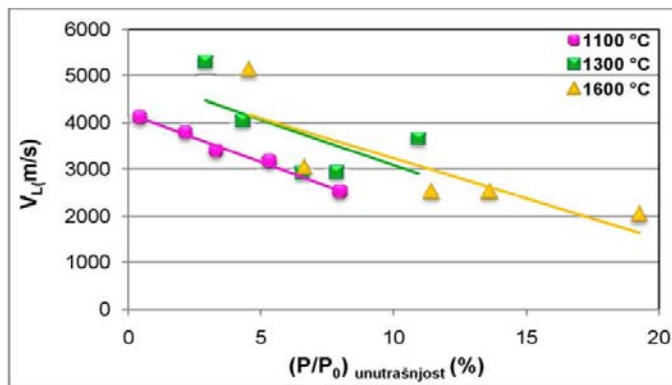
Rezultati promene brzine ultrazvuka kod sve tri serije uzoraka pokazuju da je materijal veoma stabilan tokom ispitivanja, pošto smanjenje brzine nije bilo mnogo ispod vrednosti brzine ultrazvuka pre termošoka. Sve ovo ukazuje da broj stvorenih prskotina i njihov rast neće voditi brzom degradaciji čvrstoće i smanjenju modula elastičnosti, a da će uzorci pokazati odlično ponašanje pri termošoku.



$$1100^{\circ}\text{C}: y = -121,3 x + 3957; R^2 = 0,968$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -165,5 x + 5131; R^2 = 0,491$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -730,1 x + 6967; R^2 = 0,503$$

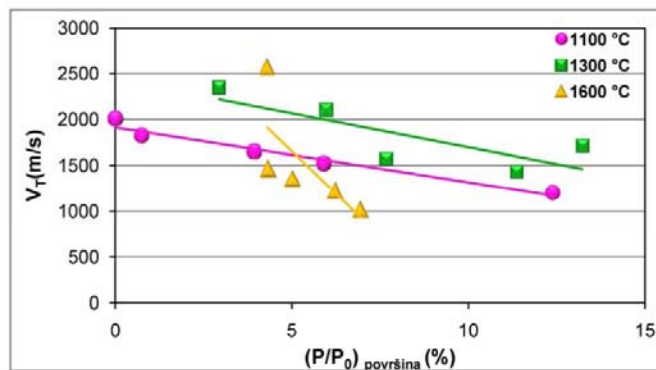


$$1100^{\circ}\text{C}: y = -208,1 x + 4197; R^2 = 0,984$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -195,1 x + 5037; R^2 = 0,393$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -171,5 x + 4949; R^2 = 0,676$$

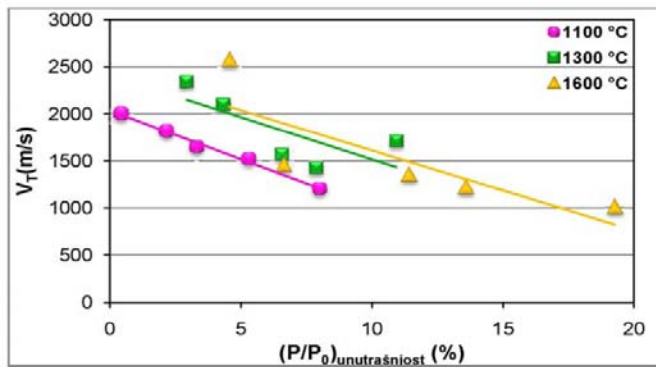
Slika 41. Zavisnost srednjih vrednosti V_L od stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka



$$1100^{\circ}\text{C}: y = -59,73 x + 1914; R^2 = 0,961$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -73,61 x + 2436; R^2 = 0,641$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -368,7 x + 3500; R^2 = 0,512$$



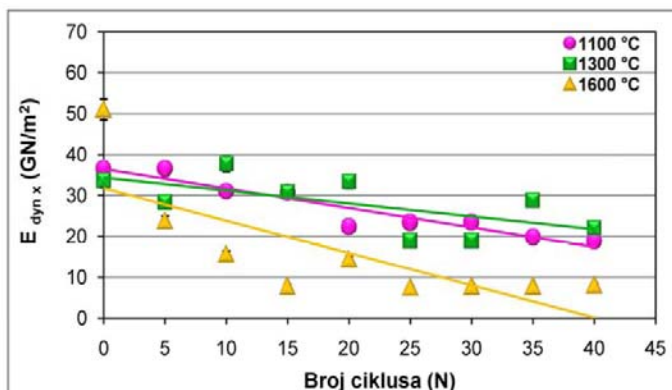
$$1100^{\circ}\text{C}: y = -103,2 x + 2035; R^2 = 0,99$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -89,47 x + 2412; R^2 = 0,545$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -84,99 x + 2463; R^2 = 0,662$$

Slika 42. Zavisnost srednjih vrednosti V_T od stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka

Dinamički Jungov modul elastičnosti izračunat je na osnovu izraza (29). Izračunate vrednosti modula elastičnosti određene na osnovu dinamičke metode (ultrazvučne) mogu se korelisati sa brojem ciklusa naglog hlađenja, pokazujući da sa povećanjem broja ciklusa dolazi do smanjenja modula elastičnosti. Dobijeni rezultati predstavljeni su u funkciji broja ciklusa u tri pravca (x,y,z) i prikazani na dijagramima slike 43 (a-c).

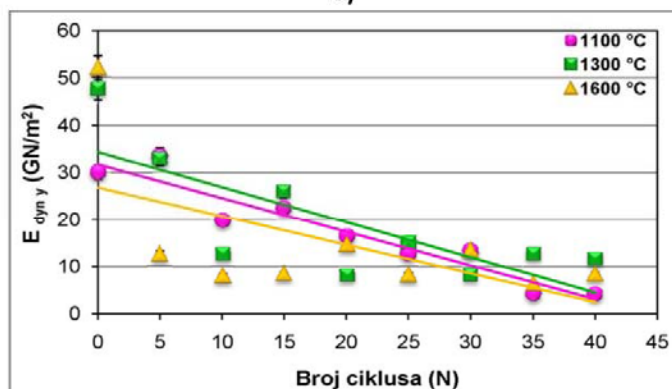


$$1100^{\circ}\text{C}: y = -0,475x + 36,45; R^2 = 0,907$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -0,314x + 34,35; R^2 = 0,41$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -0,789x + 31,74; R^2 = 0,572$$

a)

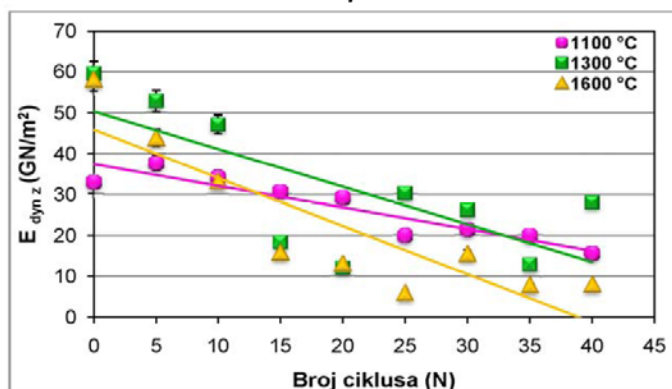


$$1100^{\circ}\text{C}: y = -0,717x + 31,72; R^2 = 0,911$$

$$1300^{\circ}\text{C}: y = -0,748x + 34,38; R^2 = 0,578$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -0,609x + 26,80; R^2 = 0,338$$

b)



$$1100^{\circ}\text{C}: y = -0,528x + 37,45; R^2 = 0,878$$

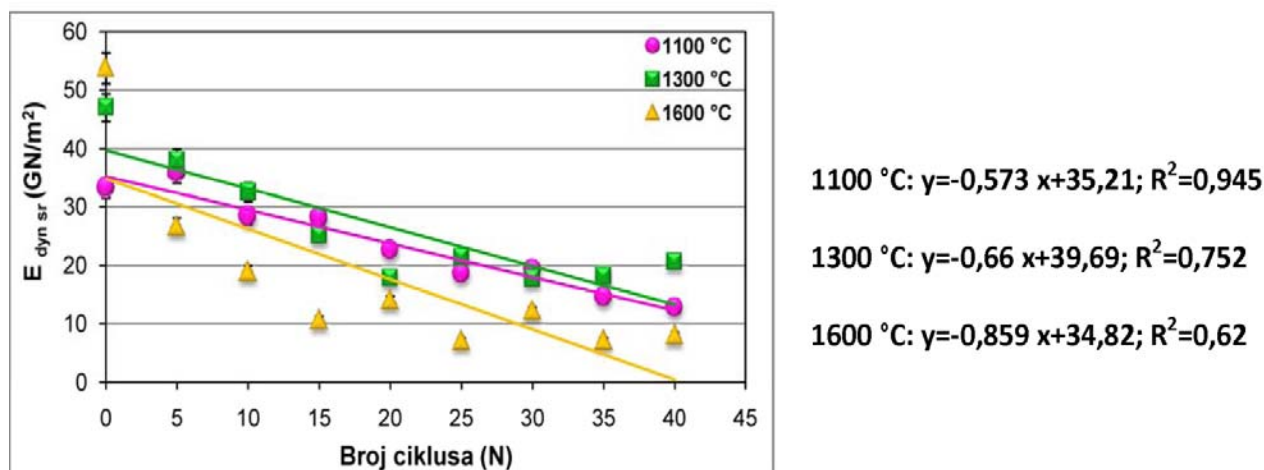
$$1300^{\circ}\text{C}: y = -0,919x + 50,35; R^2 = 0,524$$

$$1600^{\circ}\text{C}: y = -1,179x + 45,91; R^2 = 0,767$$

c)

Slika 43. Promena Jungovog modula elastičnosti tokom termošoka

Rezultati modula elastičnosti potvrđuju da je pre izlaganja termošoku materijal bio porozan, ali da je njegova degradacija bila veoma stabilna s obzirom da su svi uzorci izdržali više od 40 ciklusa naglih promena temperatura. Na osnovu rezultata regresione analize zapaža se dobra korelacija modula elastičnosti sa brojem ciklusa, ali je koeficijent korelacije manji nego u slučaju ultrazvučne brzine. Smatra se da zavisnost pokazuje veoma veliki koeficijent korelacije za vrednost R^2 iznad 0,9. Trend koji pokazuju krive zavisnosti Jungovog modula elastičnosti u tri pravca ukazuje da su uzorci sinterovani na sve tri temperature anizotropni, heterogeni i veoma elastični materijali. Step en korelacije $E_{dyn} - N$ u sva tri pravca je najveći u slučaju uzoraka sinterovanih na 1100 °C. U svim slučajevima sa povećanjem broja ciklusa dolazi do smanjenja dinamičkog modula elastičnosti. Srednje vrednosti Jungovih modula elastičnosti prikazane su na dijagramu slike 44.



Slika 44. Srednje vrednosti promene Jungovog modula elastičnosti (E) tokom termošoka

9.2.1 Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterevanja niskocementnog betona na brzinu prostiranja ultrazvuka i promene modula elastičnosti tokom termošoka

Kao što je pomenuto, naprezanja razvijena u materijalu tokom termošoka mogu da postanu dovoljno velika da indukuju oštećenja, stvarajući mikro i makro prskotine [3]. Otpornost materijala na termošok je svojstvo koje zavisi od brojnih parametara: zatezne čvrstoće, čvrstoće loma, modula elastičnosti i koeficijenta termičkog širenja. Pored toga, na ponašanje materijala

pri naglim promenama temperatura značajno utiče mikrostruktura, što treba imati u vidu prilikom analize [3,4]. Tokom termošoka dolazi do slabljenja mehaničkih i elastičnih svojstava materijala, što je u najvećoj meri posledica porasta površinske degradacije materijala. Međutim, ultrazvučna ispitivanja su potvrdila stalni porast stepena degradacije unutrašnjosti uzorka, pri čemu promene unutar uzoraka takođe imaju veliki uticaj na degradaciju svojstava materijala. Preciznije, brzina prostiranja ultrazvučnog talasa je jedan od pokazatelja koji zavisi od svojstava materijala kroz koji ovaj impuls prolazi. Zbog toga je merenje brzine prostiranja ultrazvuka kroz ispitivani uzorak pridodato postojećim metodama za predviđanje termostabilnosti vatrostalnih materijala. U okviru teze ispitivan je uticaj temperature sinterovanja niskocementnog betona sinterovanog na tri različite temperature na termostabilnost.

Rezultati vezani za promenu brzine ultrazvuka ukazuju na postojanje poroziteta uzorka pre termošoka. Naime, pomenuto je da vatrostalni materijali neminovno u strukturi imaju određen broj grešaka u vidu pora, mikroprskotina i nečistoća, tako da je očekivano da pre početka testa na termošok postoji određen stepen degradacije uzoraka, što potvrđuju rezultati dobijeni analizom slike površine i unutrašnjosti uzorka, ali i vrednosti ultrazvučne brzine i modula elastičnosti. Ispitivanjem fizičkih svojstava polaznih uzoraka utvrđeno je da sa porastom temperature sinterovanja dolazi do zgušnjavanja materijala (porasta gustine) i smanjenja poroznosti. Pored toga, svojstva betona u velikoj meri zavise od vrste i količine prisutnih faza i defekata. Najmanje vrednosti brzine ultrazvuka pre početka testiranja izmerene su kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C, što ukazuje da će ovi uzorci možda imati lošija mehanička, fizička i elastična svojstva. Sa druge strane, uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C pokazuju više vrednosti ultrazvučnih brzina, što se može objasniti gušćom i manje poroznom mikrostrukturom uslovljavajući brže prostiranje ultrazvučnog pulsa. Dobro je poznato da se porastom vremena i temperature sinterovanja, poroznost keramičkih materijala smanjuje [5,6], dok se porastom gustine i kompaktnosti materijala ubrzava kretanje ultrazvučnog talasa. Takođe je poznato da svi diskontinuiteti i defekti u strukturi utiču na rasipanje i difrakciju talasa, stoga i na brzinu ultrazvuka. Potvrdu da brzina zvuka opada proporcionalno porastu gustine i smanjenju poroznosti nalazimo u delu teze koji se bavi fizičkim svojstvima polaznih uzoraka (8.4). Takođe, ova tendencija je u skladu sa poboljšanjem mehaničkih svojstava betona koje se javlja kao

posledica porasta temperature sinterovanja betona. Uzorci sinterovani na 1100 °C pokazuju najmanju gustinu i elastičnost, najmanju čvrstoću, kao i najmanji stepen degradacije površine i unutrašnjosti pre termošoka. Zbog svega navedenog može se očekivati da ovi uzorci imaju najmanju termostabilnost u odnosu na ostale dve serije uzoraka. Međutim, veliki uticaj na otpornost materijala na termošok ima anizotropija materijala i koeficijent termičkog naprezanja pojedinih faza u strukturi. Kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C detektovane su A faza prisutna u većini i CA faza raspoređena i uglavljena u strukturi matriksa. S obzirom da faze prisutne u strukturi sve tri serije imaju male vrednosti koeficijenta termičkog širenja, može se očekivati da će ispitivani materijal biti dobre termostabilnosti; najbolju termostabilnost imaju materijali sa najmanjim koeficijentom termičkog širenja. Međutim, usled različitih vrednosti koeficijenata termičkog širenja prisutnih faza mogu nastati dodatna naprezanja koja imaju uticaj na stvaranje i rast prskotina. Kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C došlo je do stvaranja CA₂ faze iz A i CA, uz malo zapreminsko širenje uzorka suprotno efektu skupljanja koje se javlja kao posledica sinterovanja, usled čega dolazi do značajnog porasta vrednosti brzine prostiranja ultrazvučnog talasa i modula elastičnosti. Ovaj porast se može objasniti delimičnom resorpcijom poroziteta i ojačavanjem kontakata zrno-zrno koji se javljaju kao posledica stvaranja CA₂, paralelno sa početkom sinterovanja. Stvaranje CA₆ faze kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C praćeno je zapreminskim širenjem materijala, ali i velikim skupljanjem usled sinterovanja; kao posledica dolazi do značajnog porasta brzine prostiranja ultrazvučnog talasa i modula elastičnosti [7].

Porastom broja ciklusa termošoka kod sve tri serije uzoraka uočljiv je pad brzine prostiranja ultrazvučnog talasa, što je posledica stalnog porasta broja defekata i prskotina i njihovog rasta. Evidentno je da tokom termošoka brzina ultrazvučnog pulsa najviše pada u početku; 80 % od ukupnog pada brzine desi se do 20. ciklusa. Nakon toga, pad je veoma mali, što pokazuje da se prskotine stvaraju na početku termošoka, dok se njihov rast odvija veoma sporo u slučaju sve tri serije uzoraka. Naime, nakon 25. ciklusa, sve tri serije uzoraka su pokazale veoma stabilno ponašanje pri termošoku, s obzirom da do kraja eksperimenta (40 ciklusa) smanjenje brzine nije veće od 20 % od ukupnog pada brzine. Ovaj podatak može biti pokazatelj da se prskotine uglavnom stvaraju na početku termošoka, dok se njihov rast odvija veoma sporo u slučaju sve tri serije uzoraka. Na osnovu regresione analize, najmanji pad V_L i V_T , odnosno najmanji nagib

krive pokazali su uzorci sinterovani na 1100 °C, tako da je kod ovih uzoraka degradacija materijala bila najmanja. Ovo potvrđuje rezultate kvantifikacije stepena oštećenja unutar uzorka, gde je kod serije uzoraka sinterovanih na 1100 °C uočeno najmanje oštećenje. Sa druge strane, najveći nagib krive, odnosno pad brzine kako transverznog tako i longitudinalnog talasa, pokazali su uzorci sinterovani na 1600 °C, što znači da se kod njih degradacija materijala u unutrašnjosti desila najbrže. Rezultati promene brzine ultrazvuka kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C pokazuju da je materijal veoma stabilan tokom testiranja, pošto je nagib krive najmanji, a smanjenje brzine nije mnogo ispod vrednosti brzine ultrazvuka pre termošoka.

Na osnovu razlika u vrednostima brzina prostiranja ultrazvuka longitudinalnog talasa prema pravcima merenja (x,y,z) primećuje se da postoji anizotropija, slika 39 (a-c). Najmanje razlike vrednosti V_L po pravcima x,y i z, stoga i najmanju anizotropiju pokazali su uzorci sinterovani na 1600 °C, što potvrđuje rezultate praćenja anizotropije stepena oštećenja po stranama kocke. Veći stepen anizotropije pokazali su uzorci sinterovani na 1100 °C i 1300 °C; kod prve serije uzoraka odstupanje se javilo u pravcu X ose (V_{Lx}), dok je kod druge došlo do većeg odstupanja u pravcu Y ose (V_{Ly}). Uočeno je rasipanje rezultata kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C, zbog čega su u analizi u razmatranje uzete vrednosti do 30. ciklusa. Nešto drugačije ponašanje pokazuje transverzalni talas. Naime, pad brzine ultrazvuka raste sa temperaturom sinterovanja uzorka u dva pravca (x i z), dok je u y pravcu pad brzine ultrazvuka kod sve tri serije dosta ujednačen. Uočljiv je mnogo manji stepen anizotropije transverznog talasa nego longitudinalnog. Odstupanja su uočljiva samo y pravcu kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C, dok uzorci sinterovani na 1600 °C pokazuju najmanji stepen anizotropije.

Srednje vrednosti ultrazvučnih brzina longitudinalnog i transverznog talasa prikazane su na slici 40. Evidentno je da sa povećanjem broja ciklusa termošoka dolazi do smanjivanja izmerenih vrednosti ultrazvučnih brzina, što se može povezati sa povećanjem stepena oštećenja unutar uzorka vatrostalnog betona. Najbolji stepen korelacije brzine sa brojem ciklusa termošoka postižu uzorci tretirani na 1100 °C u slučaju brzine u oba pravca (V_L i V_T). Visoke vrednosti koeficijenta korelacije $V = f(N)$ upućuju na postojanje vrlo jake zavisnosti određenih brzina talasa i broja ciklusa ispitivanja. Veća razlika u nagibu po temperaturama sinterovanja primećuje se kod transverzalne brzine, dok je kod longitudinalne brzine razlika u nagibu ispod 30 %. Što se tiče

nagiba krivih, koji je pokazatelj brzine promene ultrazvučne brzine sa brojem ciklusa termošoka, očigledno je da uzorci sinterovani na 1100 °C i 1300 °C pokazuju sličan trend promene brzine ultrazvuka, dok uzorci sinterovani na 1600 °C imaju veći nagib, što pokazuje da kod ove serije brzina ultrazvuka opada brže tokom termošoka. Rezultati su pokazali da broj stvorenih prskotina i njihovo širenje ne vode brzoj degradaciji materijala, odnosno da svi uzorci pokazuju odlično ponašanje pri termošoku. Pored toga, može se pretpostaviti da će do stvaranja prskotina doći brzo, ali da će se njihov rast odvijati dosta sporo. Razlog je taj što u početku, nakon 10 - 20 ciklusa termošoka, dolazi do naglog pada brzine ultrazvuka, dok je sa porastom broja ciklusa termošoka pad brzine ultrazvuka nešto sporiji. Brzina ultrazvuka je vezana za kritičnu dužinu prskotine (najdužu). Dosadašnja istraživanja su pokazala da makroprskotine utiču u većoj meri na brzinu ultrazvuka od mikroprskotina. Makroprskotine su jedini fenomen koji je uočen samo u transverzalnom pravcu i uglavnom je svojstven jednoj jedinoj prskotini. Stoga, broj ciklusa termošoka može da se veže za stepen rasta prskotine kritične dužine u transverzalnom pravcu, pošto vek trajanja vatrostalnog materijala potpuno zavisi od ponašanja prskotine tokom njenog rasta. Rast prskotina koje postaju vidljive posle određenog broja ciklusa, čine da materijal puca u transverzalnom smeru. Često se u merenju ne uzima u obzir pojava mikroprskotina, međutim kada je sadržaj mikroprskotina veliki dolazi do degradacije fizičkih svojstava. Oštećenja koja su rezultat mikroprskotina koje je indukovao termošok, skraćuje vreme putovanja talasa.

Regresiona analiza srednjih vrednosti obe brzine (longitudinalne i transverzalne) u zavisnosti od stepena oštećenja površine i unutrašnjosti, slike 41-42, pokazala je da najbolju korelaciju imaju uzorci tretirani na 1100 °C. Značajno manji stepen korelacije pokazuju uzorci tretirani na 1300 °C i 1600 °C. Pored toga, najbolji stepen korelacije postignut je kod pada ultrazvučne brzine i stepena oštećenja u unutrašnjosti uzorka sinterovanog na 1100 °C. Samo kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C postignut je bolji stepen korelacije pada ultrazvučne brzine i stepena degradacije površine, dok je kod druge dve grupe uzoraka bolji stepen korelacije postignut za stepen oštećenja unutar uzorka. Treba naglasiti da je praćenje degradacije unutrašnjosti uzorka merenjem promene brzine prostiranja ultrazvuka mnogo jednostavnije i lakše s obzirom da se radi o nedestruktivnoj analizi slike.

Vrednosti modula elastičnosti sve tri serije uzoraka pre početka termošoka vrlo su različite; razlikuju se više od 50 %. Što se tiče elastičnih svojstava materijala, treba napomenuti da su veće vrednosti E svojstva stabilnih i gustih materijala. Stoga, prema dobijenim rezultatima prikazanim na slici 44, može da se zaključi da sa porastom temperature sinterovanja elastičnost ispitivanog betona raste. Pad modula elastičnosti tokom termošoka može biti posledica skupljanja materijala, stvaranja pora, promene u elastičnim svojstvima između hidratiranih i dehidratiranih faza, pojava mikroprskotina usled unutrašnjih naprezanja koja su uglavnom posledica neslaganja koeficijenata termičkog širenja različitih faza prisutnih u betonu. Dodatno važan faktor koji utiče na otpornost materijala na termička naprezanja predstavljaju interakcije mikroprskotina [8,9]. Porast udela defekata, poroziteta i mikroprskotina utiče na smanjenje elastičnih svojstava materijala. Naime, mreža mikroprskotina utiče na smanjenje termičkog naprezanja, odatle i na smanjenje elastičnog modula dok naprezanje do pucanja raste. Tokom termošoka dolazi do stabilnog, sporog rasta prskotina, sa progresivnim gubitkom čvrstoće. Takođe je poznato da ukoliko su defekti u materijalu duži od kritične veličine, rast prskotina će biti brži što će tokom termoška voditi većem padu elastičnosti i čvrstoće materijala. Jedino u slučaju uzoraka sinterovanih na 1600 °C, vrednost Jungovog modula pada posle 25. ciklusa termošoka ispod 10 GPa, za koju se smatra da je materijal loših elastičnih svojstava. Rezultati promena modula elastičnosti uzoraka sinterovanih na 1300 °C ukazuju da je materijal pre testiranja bio porozan, ali da je tokom testiranja degradacija modula elastičnosti bila ispod 60 %, čime se objašnjava bolje ponašanje ovih uzoraka prilikom termošoka nego uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1600 °C. Primetno je da su uzorci sinterovani na 1600 °C pre testiranja imali najveću elastičnost, ali s obzirom da je kod njih nagib krive E - N najveći, može se zaključiti da su tokom termošoka uzorci ove serije najbrže izgubili tu elastičnost. Iz dijagrama E - N vidi se da je najkritičnija degradacija uzoraka betona sinterovanih na sve tri temperature nastala između 15. i 20. ciklusa, gde je uočljiv i najveći pad E. Sa druge strane, ukoliko je nagib krive E - N manji, rast prskotine je stabilniji, a brzina rasta prskotina prilikom termošoka manja. Primećuje se da su nagibi krivih u svim slučajevima slični prema brzinama (V_L i V_T), stim što najmanji nagib pokazuju uzorci sinterovani na 1100 °C, dok najveći nagib uzorci sinterovani na 1600 °C; razlog je verovatno prisustvo prskotina čija je dužina veća od kritične vrednosti, kako je objavljeno u

Grifitovoj teoriji [10]. U slučaju sve tri ispitivane serije uzoraka, E u početku opada veoma brzo, međutim nakon 15. ciklusa ima tendenciju zasićenja, nakon čega vrednost modula elastičnosti opada dosta sporije [11-13].

Različita termostabilnost ispitivanih uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama generealno se može objasniti naprezanjima koja nastaju usled neslaganja u termičkom naprezanju između zrna agregata (pločasta glinica) i faza nastalih u matriksu (CA , CA_2 i CA_6), o čemu je više bilo reči u poglavlju 9.1 ove teze. Pored toga, tokom termošoka se u ispitivanom materijalu najverovatnije javljaju još naprezanja koja su posledica anizotropije pri termičkom širenju zrna agregata prilikom zagrevanja i hlađenja, kao i naprezanja usled nelinearne temperaturne raspodele. Nastala naprezanja takođe imaju veliki uticaj na stvaranje mikroporskotina.

Literatura

- [1] D.P.H. Hasselman, J.P. Singh, Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics, *The American Ceramic Society Bulletin*, 58 [9] (1979) 856-860.
- [2] D.N. Boccaccini, M. Romagnoli, P. Veronesi, M. Cannio, C. Leonelli, G. Pellacani, T. Volkov Husovic, A.R. Boccaccini, Quality control and thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by ultrasonic pulse velocity testing, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 [3] (2007) 260-268.
- [3] A. Kovalcikova, J. Dusza, P. Sajgalik, Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2387-2394.
- [4] P. Pettersson, P. Johnsson, Z. Shen, Parameters for measuring the thermal shock of ceramic materials with an indentation-quench method, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1883-1889.
- [5] J.M. Auvray, C. Gault, M. Huger, Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3489-3496.
- [6] S. Mukhopadhyay, T. Nath Sen, Sk. Mombassar Hassan, P. Pal, The properties of a low cement castable containing chemically prepared hydrous spinel, *Ceramics-Silikaty*, 49 [2] (2005) 97-103.

- [7] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperatures, *Processing and Application of Ceramics*, 3 [4] (2009) 191-196.
- [8] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, Thermal shock behavior of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845.
- [9] D.P.H. Hasselman, Analysis of the strain at fracture of brittle solids with high densities of microcracks, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [8] (1969) 458-459.
- [10] D.N. Boccaccini, Elie Kamseu, T.D. Volkov-Husovic, M.Cannio, M. Romagnoli, P. Veronesi, C. Leonelli, I. Dlouhy, A.R. Boccaccini, Characterization of thermal shock damage in cordierite-mullite refractory materials by non-destructive methods, 4th Balkan Conference on Metallurgy Proceedings, Sept. 27-29, 2006, Zlatibor, Serbia.
- [11] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, early view, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545.x
- [12] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 [2] (2010) 211-219.
- [13] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic-Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175.

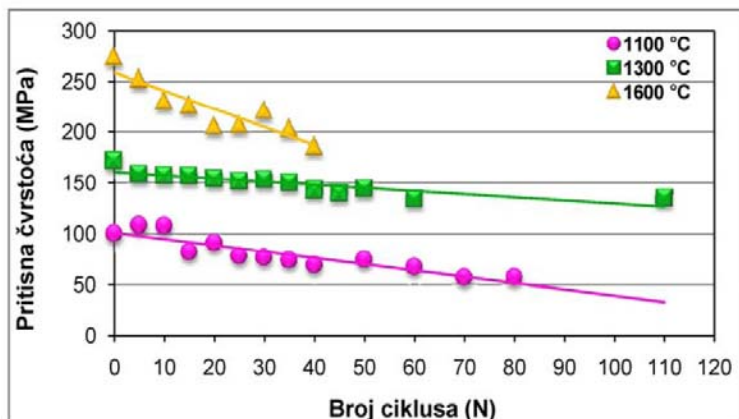
9.3 Promena pritiskne čvrstoće niskocementnog betona tokom termošoka: uticaj temperature sinterovanja

Za primenu u uslovima naglih promena temperatura veoma je važno precizno definisati mikrostrukturu materijala, koja je najčešće veoma specifična, da bi se dobilo optimalno stanje između otpornosti na stvaranje i otpornosti na rast prskotine. Postoje dve grupe materijala zavisno od njihovog ponašanja pri termošoku: jedna kod koje dolazi do ranog i brzog nastanka prskotine i zatim njenog sporog i dugotrajnog rasta, dok kod druge dolazi do zakasnele nukleacije prskotina koje zatim brzo rastu [1,2].

Pojedinačna svojstva ispitivanog vatrostalnog materijala ne utiče na njegovo ponašanje tokom termošoka, već daleko veći značaj ima međusoban odnos nekih od svojstava materijala. Na primer, odnos čvrstoće i modula elastičnosti je značajniji nego ova dva svojstva pojedinačno.

Ponašanje tri serije uzoraka niskocementnih betona tokom termošoka praćeno je merenjima o kojima je bilo reči u delovima 9.1 i 9.2, tokom kojih su primenjene nedestruktivne metode (analiza slike i ultrazvuk) za praćenje promena na površini i u unutrašnjosti materijala. Pored toga, merenje pritiskne čvrstoće i promena tokom termošoka praćena je standardnom laboratorijskom procedurom koja spada u destruktivne metode ispitivanja. Rezultati merenja pritiskne čvrstoće tokom termošoka tri serije niskocementnih betona (sinterovani na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C) prikazani su na slici 45 i predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Na slici 45 a) prikazani su rezultati promene pritiskne čvrstoće tokom celog perioda ispitivanja, dok su na dijagramu slike 45 b) dati rezultati srednjih vrednosti tri merenja pritisknih čvrstoća do četrdesetog ciklusa, kako je razmatrano u analizi ponašanja materijala.

Evidentna je izražena linearna zavisnost promene pritiskne čvrstoće sa brojem ciklusa, kao i pad čvrstoće sa brojem ciklusa termošoka, kod sve tri serije uzoraka. Generalno, otpornost materijala na termošok u velikoj meri zavisi od uslova sinteze i pripreme uzoraka, odnosno u našem slučaju pored ostalog i od temperature sinterovanja materijala. Naime, rezultati pokazuju da gubitak čvrstoće i celokupno ponašanje vatrostalnog betona pri termošoku dosta zavise od temperature na kojoj je sinterovan.

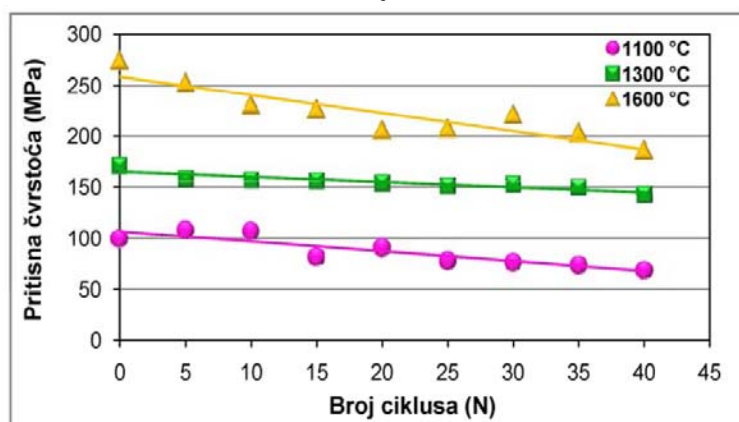


$$1100\text{ °C: } y = -0,618x + 101,0; R^2 = 0,827$$

$$1300\text{ °C: } y = -0,310x + 160,6; R^2 = 0,743$$

$$1600\text{ °C: } y = -1,796x + 258,8; R^2 = 0,823$$

a)



$$1100\text{ °C: } y = -0,974x + 106,8; R^2 = 0,808$$

$$1300\text{ °C: } y = -0,510x + 165,3; R^2 = 0,812$$

$$1600\text{ °C: } y = -1,796x + 258,8; R^2 = 0,823$$

b)

Slika 45. Stvarne vrednosti promene pritiskne čvrstoće tokom termoškoka

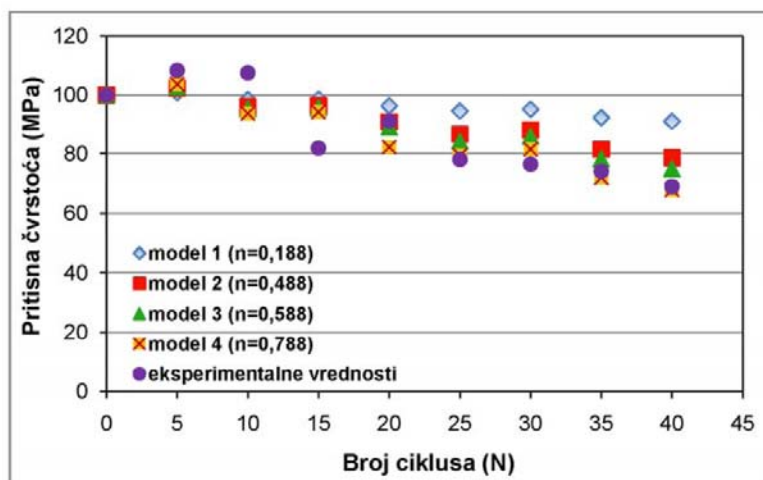
9.3.1 Modeli promene pritiskne čvrstoće

Pored toga što je degradaciju pritiskne čvrstoće pri termoškoku mnogih vatrostalnih i keramičkih materijala moguće pratiti klasičnim merenjem (eksperimentalnim putem), postoji mogućnost da se računskim putem odredi promena čvrstoće materijala tokom termoškoka. Ovaj način podrazumeva razvijanje modela na osnovu jednačina (33) i (34) koje koriste promene V/V_0 , $(P/P_0)_{\text{površina}}$, $(P/P_0)_{\text{unutrašnjost}}$ i proračune bazirane na njima. Naime, na osnovu izmerenih vrednosti brzina ultrazvuka i stepena oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka razvijeni su empirijski modeli za degradaciju čvrstoće betona tokom termoškoka. Validacija dobijenih modela urađena je na osnovu stvarnih eksperimentalnih vrednosti promena pritiskne čvrstoće (standardni test ICS 81.080 SRPS B. D8.304).

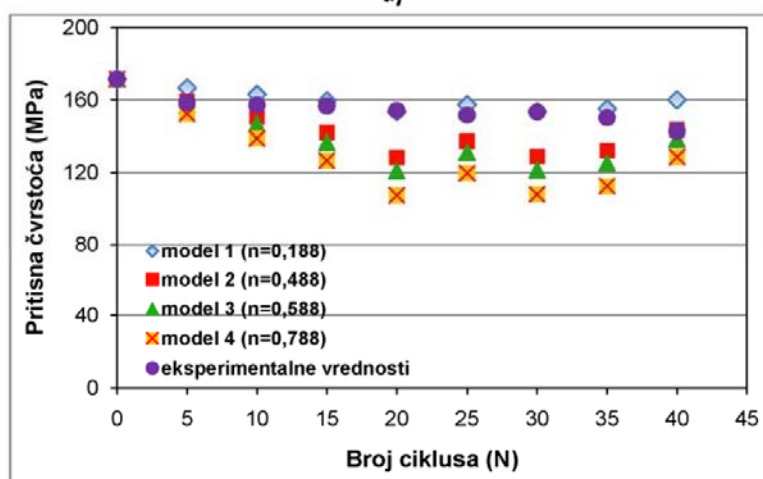
Literaturnim pregledom je ustanovljeno da se do sada veoma mali broj istraživanja bavio pronalaženjem empirijskih korelacija za predviđanje veka trajanja materijala, posebno vatrostalnih betona pri termošoku. Stoga je jedan od ciljeva teze bio razvoj empirijskih modela kojima bi mogao na osnovu proračuna degradacije pritisne čvrstoće da se predvidi životni vek, odnosno broj ciklusa termošoka do pucanja ispitivanog betona. Naime, prema literaturi [3], n predstavlja konstantu materijala tako da je bilo potrebno proveriti mogućnost korišćenja iste vrednosti parametra n za različite materijale. Dosadašnja istraživanja [4-7] su se bavila razvijanjem modela za degradaciju čvrstoće materijala na bazi SiC i kordijerita pri termošoku. Proverom dobijenih modela za testiran beton moguće je utvrditi da li ista vrednost koeficijenta n koja je korišćena za SiC materijale i kordijerit može biti primenjena u proračunu modela za niskocementni beton na bazi glinice. Odnosno, na ovaj način provereno je da li ista vrednost koeficijenta n može biti primenjena za različite materijale. Takođe, proverena je mogućnost korišćenja iste vrednosti koeficijenta n za betone istog sastava koji su sinterovani na različitim temperaturama. Prikazano je nekoliko modela koji koriste različite vrednosti za n .

Modeli proračuna degradacije pritisne čvrstoće u funkciji broja ciklusa termošoka, korišćenjem izmerenih vrednosti longitudinalne brzine ultrazvuka (V_L/V_{L0}) za uzorke sinterovane na različitim temperaturama prikazani su na slici 46 (a-c). Predloženo je četiri modela koji predstavljaju rezultate jednačine (33) za različite vrednosti koeficijenta n .

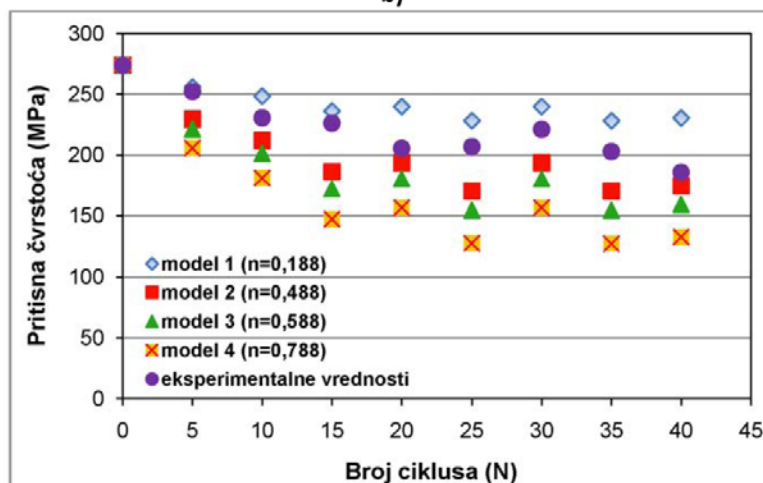
Dobijeni rezultati promene čvrstoće računskim putem upoređeni su (validovani) sa stvarnim eksperimentalnim vrednostima čvrstoća merenim tokom testiranja klasičnom destruktivnom metodom. Na osnovu dijagrama a) slike 46 može se uočiti da stvarna degradacija pritisne čvrstoće uzoraka podvrgnutih termošoku najviše odgovara modelu 4. Takođe, primetno je da trend degradacije čvrstoće na osnovu modela prati trend opadanja stvarne čvrstoće. Slično ponašanje primećuje se kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C. Stvarna degradacija čvrstoće sa brojem ciklusa termošoka kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C najviše odgovara modelu 1, dok su uzorci sinterovani na 1600 °C pokazali degradaciju čvrstoće koja najviše odgovara modelima 1 i 2. Na osnovu analize modela može se zaključiti da pored toga što n predstavlja konstantu materijala, u velikoj meri zavisi i od temperature na kojoj je materijal sinterovan, što se može povezati sa faznim sastavom matriksa, odnosno samog betona.



a)



b)



c)

Slika 46. Modeli proračuna pritiskne čvrstoće korišćenjem odnosa V_L/V_{L0} ; uzorci sintrovani na: (a) 1100 °C, (b) 1300 °C i (c) 1600 °C

Modeli za proračun promene čvrstoće tokom termošoka korišćenjem vrednosti transversalne ultrazvučne brzine i odnosa V_T/V_{T0} uzoraka sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C i podvrgnutih termošoku, zajedno sa izmerenim eksperimentalnim vrednostima pritisnih čvrstoća prikazani su na slici 47 (a-c).

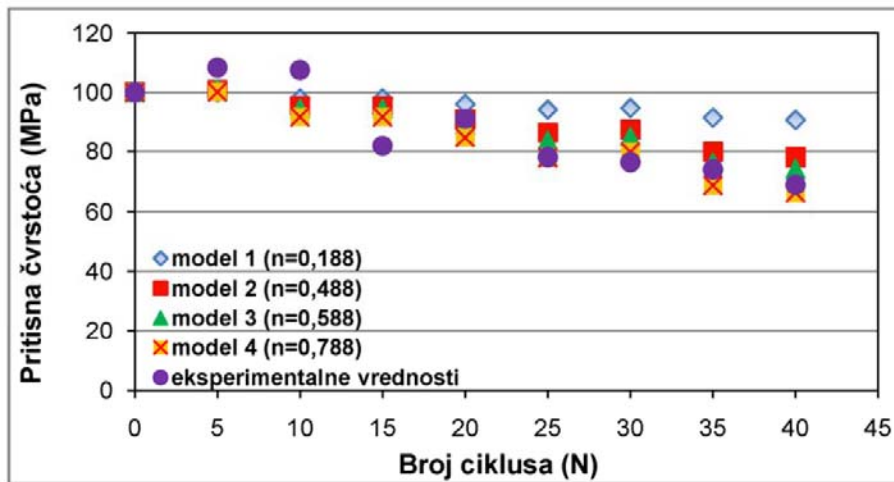
Identično ponašanje uočljivo je i u slučaju modela dobijenih na osnovu izmerenih vrednosti transversalnih ultrazvučnih brzina. Naime, za uzorke sinterovane na 1100 °C najadekvatniji se pokazao model 4, dok za uzorke sinterovane na 1300 °C i 1600 °C najmanje odstupanje od stvarnih vrednosti degradacija čvrstoća pokazali su modeli 1, odnosno modeli 1 i 2, respektivno. Pored toga, trend degradacije u svim slučajevima odgovara trendu promena stvarnih vrednosti pritisnih čvrstoća. Takođe, modeli koji najviše odgovaraju stvarnim vrednostima čvrstoće razlikuju se prema temperaturama sinterovanja, što potvrđuje da koeficijent n ne može biti samo konstanta materijala, već da u obzir treba uzeti i temperaturu na kojoj je materijal sinterovan.

Na osnovu izmerenih vrednosti stepena oštećenja površine uzoraka tokom termošoka, odnosno odnosa $(P/P_0)_{\text{površine}}$, predloženi su modeli čiji su rezultati prikazani na slici 48 (a-c).

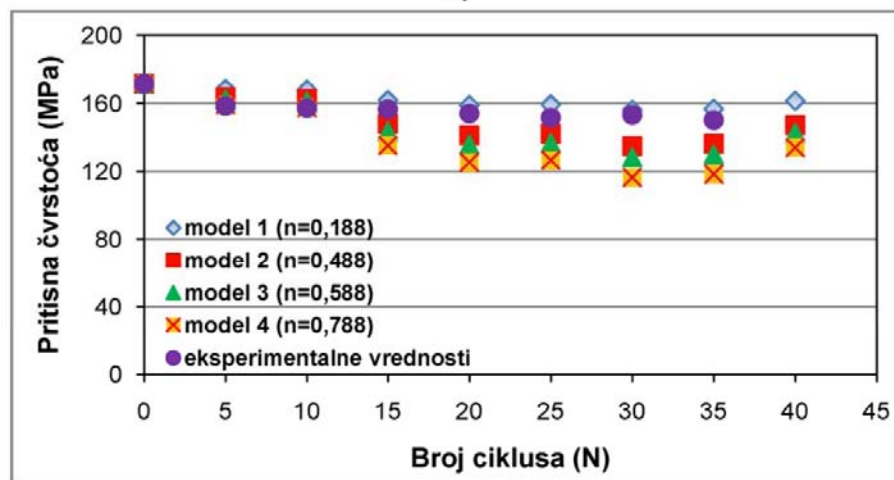
U slučaju modela dobijenih iz odnosa $(P/P_0)_{\text{površine}}$ situacija je dosta drugačija. Naime, uzorci sinterovani na sve tri temperature pokazali su da empirijskim modelima odgovaraju potpuno druge vrednosti koeficijenta n . Kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C, degradacija pritisne čvrstoće je tokom termošoka najviše odgovarala modelu 4, za koji koeficijent n ima vrednost 3,488. Degradacija čvrstoće kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C bila je adekvatna modelu gde je vrednost n iznosila 1,488. Najveća razlika uočena je kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C, kod kojih je degradacija čvrstoće najviše odgovarala modelu 6 za koji je vrednost $n = 13,488$.

Na osnovu izmerenih vrednosti stepena oštećenja unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka i odnosa $(P/P_0)_{\text{unutrašnjost}}$, predloženi su modeli čiji su rezultati prikazani na slici 49 (a-c).

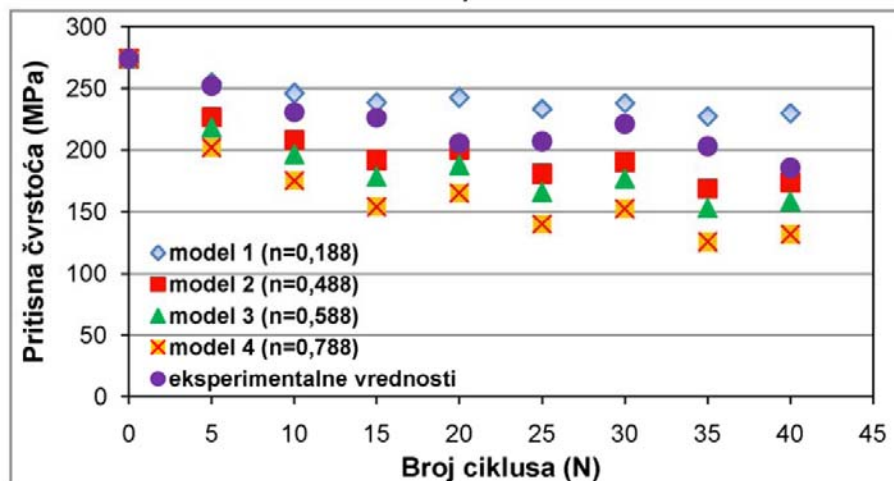
Očigledno je da trend degradacije pritisne čvrstoće uzoraka sinterovanih na 1100 °C odgovara modelu 5, slika 49 a), za koji n uzima vrednost 3,488. Pored toga, model 4 ($n = 2,488$) odgovara degradacijama čvrstoća uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C.



a)

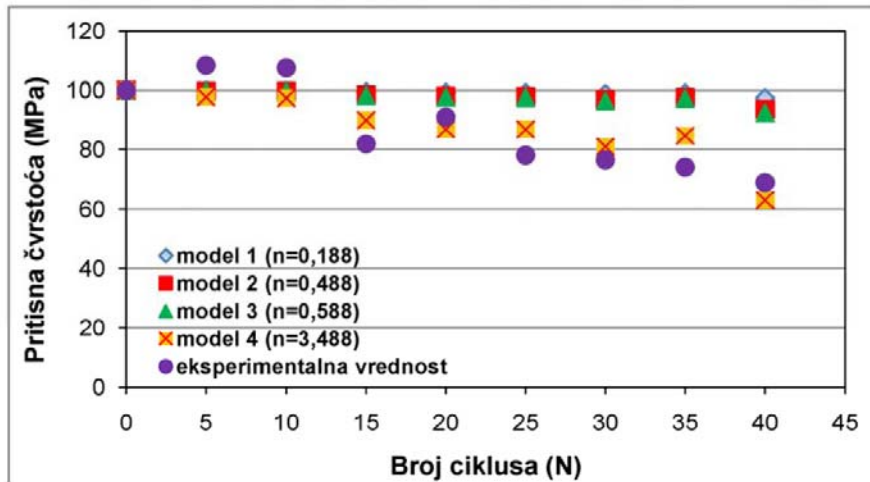


b)

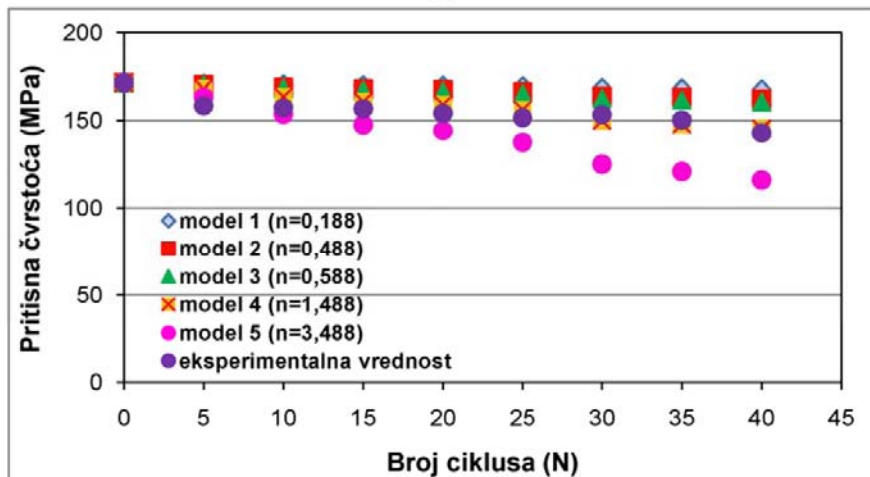


c)

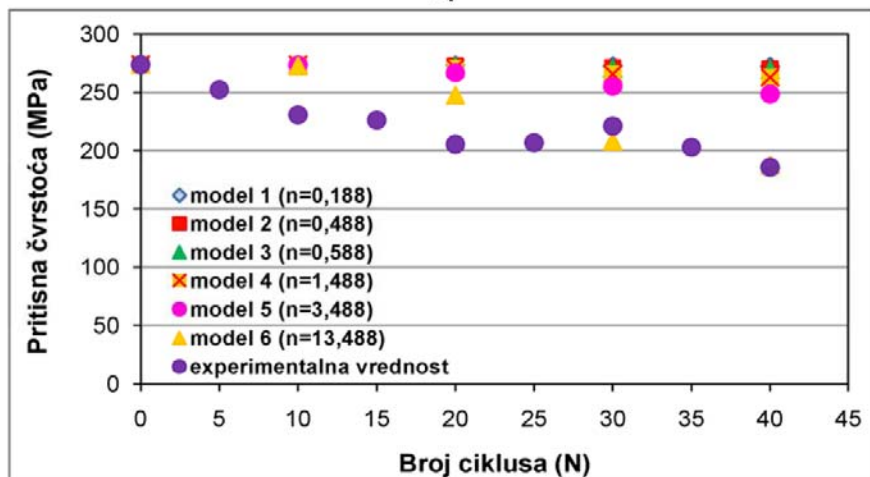
Slika 47. Modeli proračuna čvrstoće korišćenjem odnosa V_T/V_{T0} ;
uzorci sintrovani na: (a) 1100 °C, (b) 1300 °C i (c) 1600 °C



a)

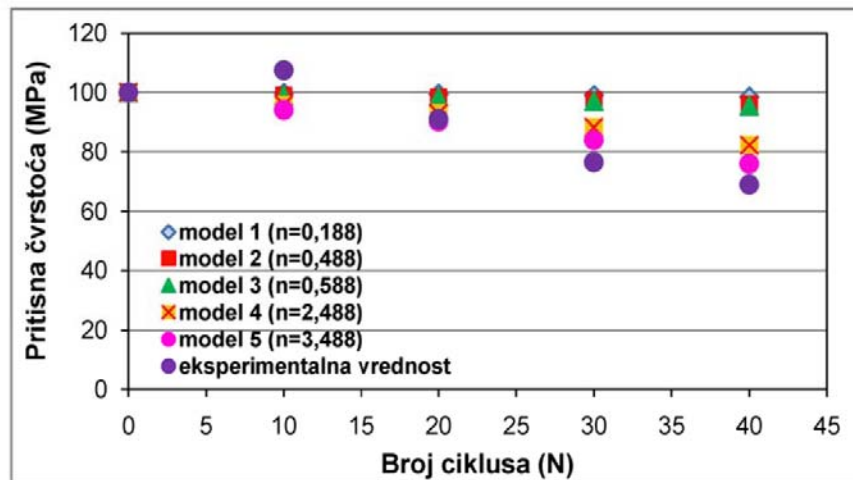


b)

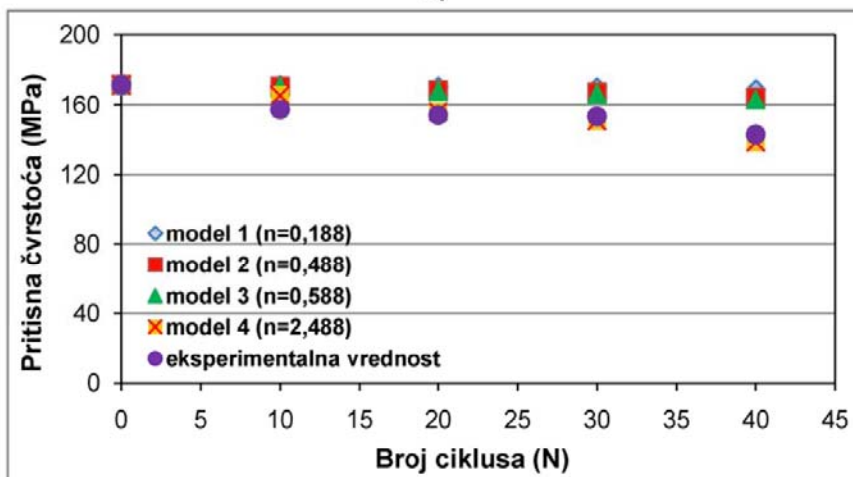


c)

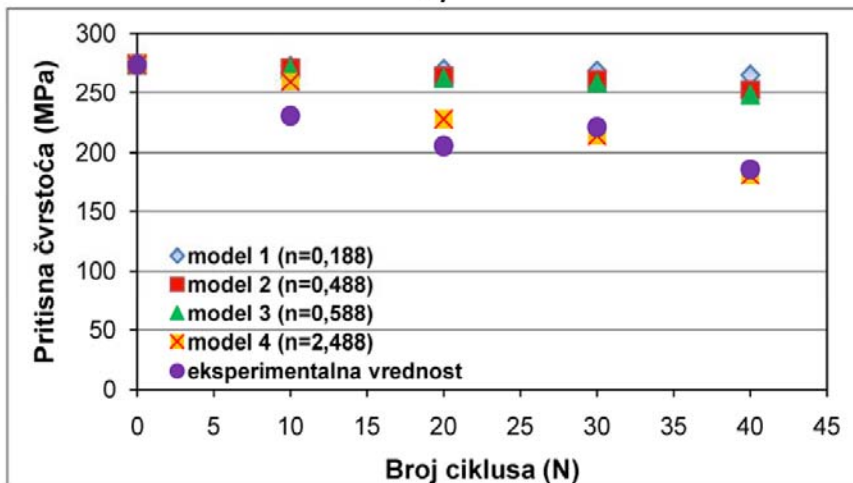
Slika 48. Modeli proračuna čvrstoće korišćenjem odnosa $(P/P_0)_{površine}$; uzorci sintrovani na: (a) 1100 °C, (b) 1300 °C i (c) 1600 °C



a)



b)



c)

Slika 49. Modeli proračuna čvrstoće korišćenjem odnosa $(P/P_0)_{unutrašnjosti}$; uzorci sintrovani na: (a) 1100 °C, (b) 1300 °C i (c) 1600 °C

9.3.2 Diskusija rezultata: uticaj temperature sinterovanja niskocementog betona na promene pritisne čvrstoće tokom termošoka

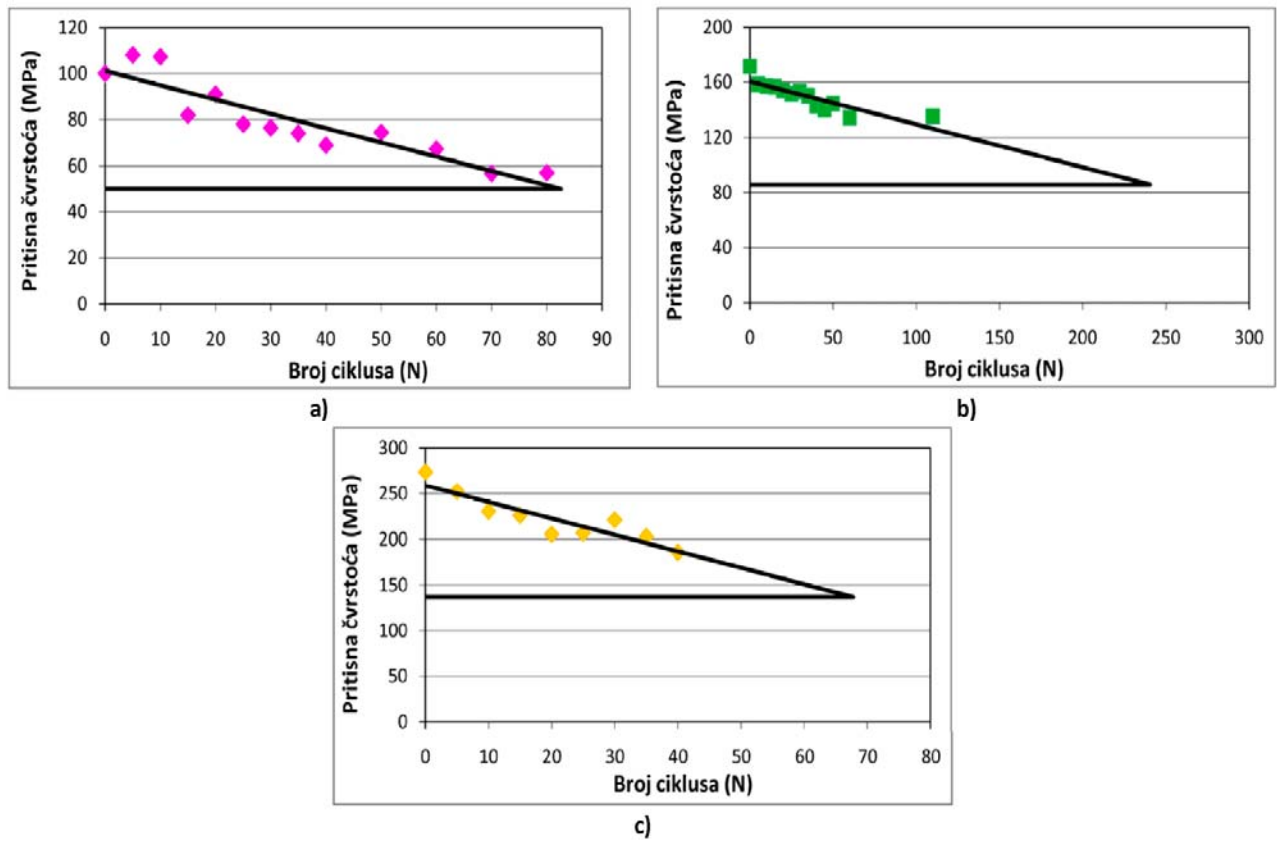
Rezultati izmerenih vrednosti pritisne čvrstoće su pokazali veoma dobru korelaciju sa brojem ciklusa termošoka (N) kod betona sinterovanih na sve tri temperature. Kao što je očekivano, pritisna čvrstoća je u svim slučajevima opadala tokom termošoka. Evidentno je da pre izlaganja termošoku pritisna čvrstoća betona raste sa porastom temperature sinterovanja, tako da uzorci sinterovani na 1600 °C pokazuju veoma velike vrednosti čvrstoće, oko 2,5 puta veće od uzoraka sinterovanih na 1100 °C, što se može objasniti faznim sastavom i prisustvom visoko temperaturske faze CA₆. Prema teoriji Hasselmana, materijali koji imaju veliku čvrstoću pokazuju veću nestabilnost rasta prskotina i sklonost ka katastrofalnim pucanjima prilikom termošoka, što je potvrđeno i objašnjeno u tezi (poglavljja 9.1 i 9.2). Najbolju korelaciju promene pritisne čvrstoće sa brojem ciklusa naglih promena temperature pokazuju uzorci sinterovani na 1100 °C i 1600 °C. Najveći nagib krive, stoga i pad čvrstoće, imaju uzorci sinterovani na 1600 °C, što znači da najmanju otpornost na termošok pokazuju upravo uzorci tretirani na 1600 °C (potvrda Hasselmanove teorije). Sa druge strane, kao najstabilniji se pokazao beton sinterovan na 1300 °C, s obzirom da su nagib krive i degradacija pritisne čvrstoće tokom termošoka najmanji za ovu seriju uzoraka. Znači, najstabilnije ponašanje i najbolju otpornost na termošok pokazao je beton sinterovan na 1300 °C, što potvrđuje gubitak čvrstoće koji je posle 110. ciklusa iznosio samo 21 %. Uzorci sinterovani na 1600 °C su nakon 40. ciklusa zadržali skoro 68 % polazne pritisne čvrstoće, što takođe ukazuje na veoma dobru otpornost materijala na termošok, mada ne u toj meri kao uzorci sinterovani na 1300 °C. Preciznije, degradacija čvrstoće koja se u praksi često uzima kao kraj testiranja (40 ciklusa termošoka) iznosila je 31 %, 16,7 % i 32 % za ispitivane serije niskocementnih betona sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, respektivno. Stepenn degradacije čvrstoće uzoraka sinterovanih na 1100 °C je nakon 80 ciklusa termošoka iznosio 43 %, kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C nakon 60. ciklusa 22 % i nakon 110. ciklusa 21 %, dok kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C nakon 40 ciklusa 32 %, što je pokazatelj da svi uzorci pokazuju odličnu otpornost na termošok. Ovakvo ponašanje se može objasniti relativno malim udelom CaO u matriksu. Naime, prisustvo veće količine CaO u matriksu, odatle i betonu, loše bi uticalo na ponašanje pri termošoku i rezultiralo bi značajnijim smanjenjem čvrstoće [8-13].

Rezultati degradacije pritiskne čvrstoće potvrdili su pretpostavke izvedene iz analize slike i ultrazvučnih merenja da je degradacija materijala najveća i najbrža kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C; prskotine nastaju odmah nakon nekoliko ciklusa termošoka i njihov rast je dosta brz. Takođe je potvrđeno da uzorci ove serije imaju sklonost ka eksplozivnom pucanju pri termošoku.

Na osnovu kritične vrednosti čvrstoće (40 - 50 % od originalne odnosno polazne vrednosti) i stvarnih vrednosti čvrstoća tokom termošoka moguće je predvideti kritičan broj ciklusa koje neki uzorak može da izdrži. Kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, kritične vrednosti pritisknih čvrstoća iznose 50,002 MPa, 85,775 MPa i 137,05 MPa, tako da se kritični broj ciklusa termošoka može predvideti kako je prikazano na slici 50 (a-c). Na osnovu dijagrama slike 50, predviđeni kritični (maksimalni) broj ciklusa do pucanja pri termošoku uzoraka sinterovanih na 1100 °C iznosi 83 ciklusa naglih hlađenja i zagrevanja, sinterovanih na 1300 °C iznosi 241 ciklus, a uzorka sinterovanih na 1600 °C iznosi 68 ciklus.

Prvi pokazatelj da je testirani material, sinterovan na sve tri temperature, veoma stabilan tokom termošoka dali su rezultati merenja brzine ultrazvuka i stepena oštećenja (površine i unutrašnjosti), dok je potvrda stigla od eksperimentalnih vrednosti pritisknih čvrstoća. Naime, pad ultrazvučne brzine se ne razlikuje mnogo od vrednosti pre izlaganja materijala termošoku, što je potvrda da broj stvorenih prskotina i njihova rast nemaju odlučujući uticaj na brzu degradaciju čvrstoće i Jungovog modula elastičnosti, dok uzorci pokazuju odlično ponašanje pri termošoku. Takođe, sličan trend degradaciji čvrstoće pokazali su rezultati analize slike i stepena degradacije površine uzoraka [12].

Što se tiče predloženih modela za degradaciju čvrstoće pri termošoku, oni su bili zasnovani na izmerenim vrednostima ultrazvučnih brzina, stepenima degradacije površine i unutrašnjosti uzorka. Opšti zaključak koji proizlazi iz analize rezultata razvijenih modela ukazuje da pored toga što u proračunu pritiskne čvrstoće treba koristiti različite vrednosti n za različite vrste materijala, takođe treba voditi računa o temperaturi sinterovanja. Vrednosti dobijene računskim putem za modele upoređene su sa stvarnim vrednostima promena čvrstoće izmerenim standardnim destruktivnim metodama. Na osnovu validacije dobijenih modela određeno je koji model najpribližnije predstavlja pokazatelj promene čvrstoće tokom termošoka i najadekvatnije odgovara ponašanju materijala [11,12].



Slika 50. Kritičan broj ciklusa termošoka uzoraka sinterovanih na: (a) 1100 °C, (b) 1300 °C i (c) 1600 °C

Najbolju korelaciju sa eksperimentalnim rezultatima pokazao je model za degradaciju čvrstoće kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C, vezano za sve promene (V_L/V_{L0} , V_T/V_{T0} , $(P/P_0)_{\text{površina}}$, $(P/P_0)_{\text{unutrašnjost}}$). Ukoliko je model koristio odnose V_L/V_{L0} i V_T/V_{T0} , najbolje slaganje sa stvarnim vrednostima pritisnih čvrstoća pokazao je model 1 kod kog vrednost parametra n iznosi 0,188; modeli koji u proračunu koriste odnos $(P/P_0)_{\text{površine}}$ pokazali su da najbolje slaganje sa stvarnim vrednostima pritisne čvrstoće ima model 4 za vrednost $n = 1,488$, dok je kod modela sa $(P/P_0)_{\text{unutrašnjosti}}$ najbolje slaganje postignuto za model 4 i vrednost $n = 2,488$. Nešto lošije slaganje postignuto je kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1600 °C. Naime, uzorci sinterovani na 1100 °C su pokazali da je najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima pokazao model 4 dobijen iz odnosa V_L/V_{L0} i V_T/V_{T0} za vrednost $n = 0,788$, dok su uzorci sinterovani na 1600 °C takođe pokazali najbolje slaganje sa modelima dobijenim iz odnosa V_L/V_{L0} i V_T/V_{T0} . U oba slučaja je to model koji se nalazi između modela 1 i modela 2, za vrednosti $n = 0,188$ i $n = 0,488$ [11,12].

Literatura

- [1] A. Campas, T.A. Bier, Possibilities of special cements in ceramic applications, *Journal de Physique* (1993) 1341-1346.
- [2] E. Nonnet, N. Lequeux, Philippe Boch, Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C, *Journal of European Ceramic Society*, 19 (1999) 1575-1583.
- [3] S.K. Nyiogi, A.C. Dag, Prediction of the thermal shock behavior of castable refractories by sonic measurements, *Interceram*, 43 [6] (1994) 453-457.
- [4] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Egelja, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal stability of cordierite/silicon carbide composites after cyclic thermal shock, *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*, 10 [4] (2008) 883-886.
- [5] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods, *Ceramics-Silikaty*, 32 [2] (2008) 115-119.
- [6] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Determination of thermal shock resistance of silicon carbide/cordierite composite material using nondestructive test methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [6](2008) 1275-1278.
- [7] N.M. Khalil, M.F. Zawrah, M.A. Serry, Magnesia-spinel-based zero-cement refractory castables, *Industrial Ceramics*, 25 [2] (2005).
- [8] M. Dimitrijevic, M. Posarac, T. Volkov-Husovic, A. Devecerski, B. Matovic, Behavior of silicon carbide /cordierite composite material after cyclic thermal shock, *Ceramics International*, 35 [3] (2009) 1077-1081.
- [9] S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 3303-3309.
- [10] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, early view, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545.x
- [11] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Influence of the damage level during quenching on thermal shock behavior of low cement castable, *Science of Sintering*, 42 (2010) 211-219.
- [12] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Modeling of strength degradation during water quench test of low cement high alumina castable, *Ceramic-Silikaty*, 54 [2] (2010) 169-175.
- [13] S. Martinovic, J. Majstorovic, V. Vidojkovic, T. Volkov Husovic, Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperatures, *Processing and Application of Ceramics*, 3 [4] (2009) 191-196.

9.4 Parametri otpornosti na lom i oštećenje

Otpornost vatrostalnog materijala na termošok obično se izražava preko parametara otpornosti na lom i oštećenje. Nivo naprezanja izazvan naglom temperaturnom promenom, koje je posledica velike razlike u temperaturama zagrevanja i hlađenja, može imati značajan uticaj na ponašanje materijala i nastajanje prskotina tokom termošoka. Analiza parametara koji utiču na otpornost materijala na termošok, ukazuje da ni jedan pojedinačno ne predstavlja meru osetljivosti vatrostalnog materijala na nagle temperaturne promene, već odnos svojstava materijala predstavljenih kao parametri otpornosti na termošok koji se koriste za definisanje termostabilosti vatrostalnih materijala na osnovu termomehaničkih svojstava [1].

Jedan od ciljeva teze bio je analiza parametara koji utiču na ponašanje materijala pri termošoku, čija je primena predviđanje ponašanja vatrostalnih materijala podvrgnutih naglim promenama temperatura. Pored toga, na osnovu ovih parametara mogu da se definišu koja optimalna svojstva treba da ima neki materijal za primenu u uslovima naglih promena temperature, dok izračunate vrednosti parametara opisuju maksimalne promene temperature koje se mogu desiti bez pojave prskotina.

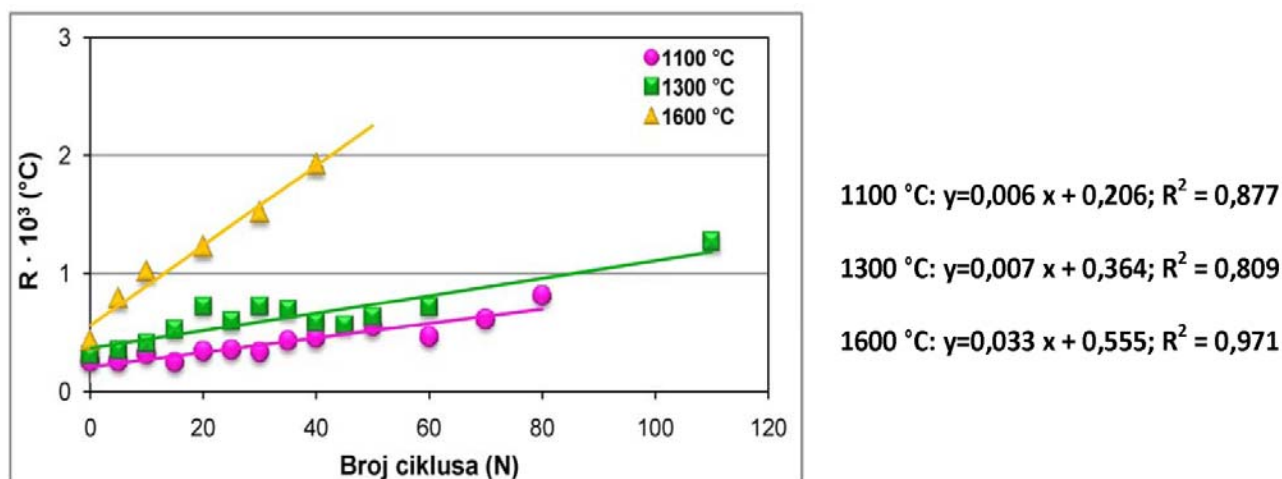
Pokazatelj otpornosti materijala na termošok su parametri otpornosti na lom (stvaranje prskotina) u koje spadaju prvi i drugi parametar (R i R') i parametri otpornosti na oštećenje (rast prskotine i otpornost na širenje uzorka) koji podrazumevaju treći i četvrti parametar otpornosti na termošok (R''' i R''''). Prva grupa parametara (R i R') najpogodnija je za primenu kod krtih materijala bez mikropora i mikroprskotina, dok je druga grupa parametara (R''' i R'''') pogodna za primenu kod materijala sa mikroporama i mikroprskotinama. Sva četiri parametra se izračunavaju na osnovu izmerenih vrednosti mehaničkih svojstava i standardnog testa kaljenja.

Ranije u tekstu je naglašeno da prskotine stvorene tokom termošoka predstavljaju rezultat neslaganja termičkog širenja između različitih faza, usled čega se stvaraju naprezanja u materijalu. Kao posledica stvaranja velikih naprezanja oko čestica pojedinih faza, može doći do pojave velikog broja mikroprskotina, što vodi padu čvrstoće i modula elastičnosti [2,3].

Faktori koji kontrolišu otpornost materijala na stvaranje prskotina pri termošoku izraženi su kroz parametre R i R' . U nekim slučajevima, kada dolazi do interakcije prskotina, moguće je

ignorirati kvantitativnu analizu. Međutim, kada je sadržaj prskotina veliki, a razmak između njih reda veličine prskotine, onda uticaj interakcije prskotina postaje važan i potpuna analiza njihovog uticaja na modul elastičnosti i čvrstoću problematičnija. U materijalima u kojima je gustina prisutnih mikroprskotina velika, uticaj mikroprskotina na modul elastičnosti je veći nego na čvrstoću, dok odnos čvrstoća/modul raste u poređenju sa materijalom bez prskotina, što je posledica porasta R i R' [2,4].

Na osnovu jednačina (11-14) očigledno je da su promene parametara otpornosti na termošok zavisne od svojstava materijala, kao što su čvrstoća ili modul elastičnosti. U analiziranom slučaju ova svojstva opadaju tokom eksperimentalnog kaljenja u vodi kao testa za ispitivanje termostabilnosti. Prvi parametar termošoka (R) pokazuje koje maksimalne promene temperature mogu da se dogode bez stvaranja prskotine, a rezultati su prikazani na slici 51.



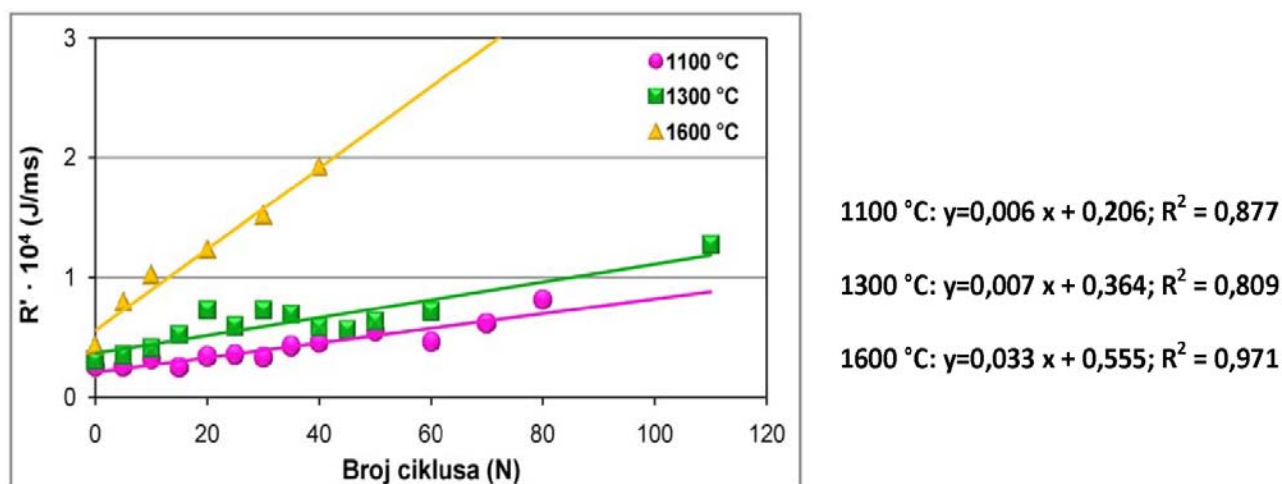
Slika 51. Prvi parametar otpornosti (R) u zavisnosti od broja ciklusa termošoka (N)

Povećanje koeficijenta termičkog širenja i smanjenje čvrstoće i konduktivnosti materijala, sa porastom temperature sa koje se uzorak naglo hladi, najčešće dovode do smanjenja parametara otpornosti na lom (R i R'). Znači, kada materijal pokazuje smanjenje prvog parametra R pri termošoku, dominantno je opadanje čvrstoće materijala. Takođe, manje vrednosti prvog parametra R su pokazatelj manje otpornosti materijala na stvaranje prskotine pri termošoku. Sa druge strane, ako materijal pokazuje tendenciju da parametri R i R' rastu

tokom termoškoka, to jasno ukazuje na bolju otpornost na stvaranje prskotine [2,3]. Shodno tome, može se napraviti sledeća analiza.

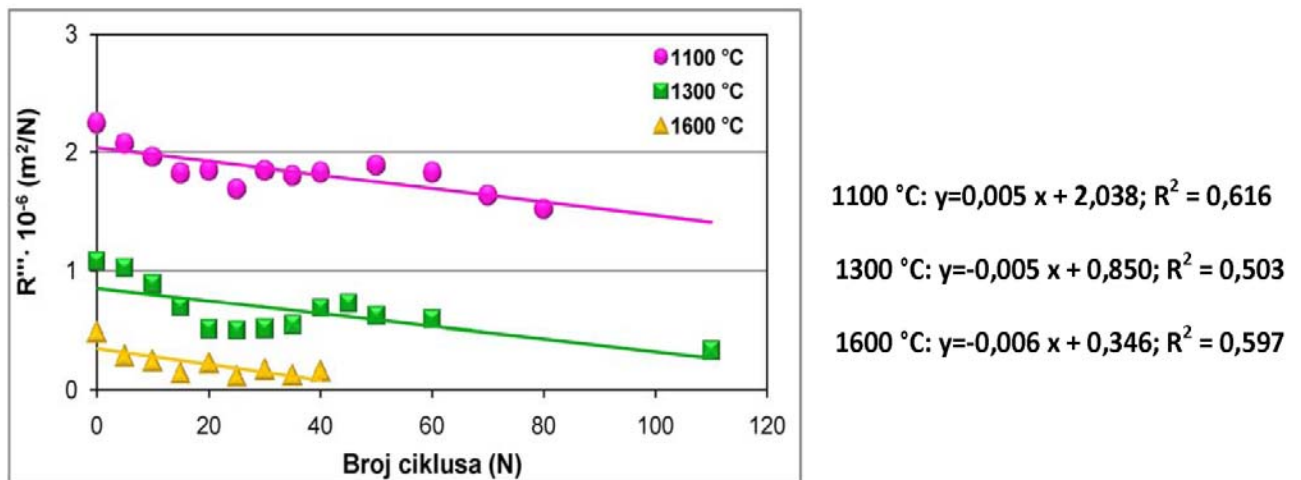
Prvi parametar otpornosti na termošok (R) pokazuje isti trend za sve tri temperature sinterovanja; R raste sa brojem ciklusa termoškoka, što se može objasniti padom čvrstoće i modula elastičnosti tokom termoškoka. Linearna regresiona analiza je pokazala da parametri otpornosti na lom dobro da korelišu sa brojem ciklusa naglog hlađenja u vodi, dok najbolju korelaciju pokazuju uzorci sinterovani na 1600 °C. Pored toga, koeficijent korelacije uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C je vrlo visok, s obzirom da iznosi $R^2 = 0,877$ i $R^2 = 0,809$, respektivno. Na osnovu nagiba krivih, može se reći da parametar R najbrže raste kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C, dok uzorci sinterovani na 1100 °C i 1300 °C imaju približno iste vrednosti nagiba, ali dosta manje u odnosu na uzorak sinterovan na 1600 °C. To znači da će kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C najbrže doći do stvaranja prskotina, s obzirom da parametar R kod njih najbrže raste.

Pošto su parametri R' i R'' u funkciji parametra R , određivanje prvog parametra otpornosti na termošok je ključalno za predviđanje ponašanja i stabilnosti keramičkog materijala pri termoškoku. Na osnovu jednačine (13), kojom je izvršen proračun parametra R' dobijeni su slični rezultati, samim tim što R' predstavlja proizvod toplotne provodljivosti i prvog parametra otpornosti na lom (R). Izračunate vrednosti prikazane su u funkciji broja ciklusa termoškoka na slici 52.



Slika 52. Drugi parametar otpornosti (R') u zavisnosti od broja ciklusa termoškoka (N)

Treći parametar termošoka, parametar otpornosti na oštećenja (R'''), izračunat je kod uzoraka sinterovanih na sve tri temperature sa ciljem da bi se opisalo ponašanje materijala sa mikroporama ili mikroprskotinama. S obzirom da posle 40 ciklusa kaljenja u vodi ispitivani materijal ima nivo poroznosti 19,26 % (1600 °C), 10,94 % (1300 °C) i 7,98 % (1100 °C), bilo je veoma bitno da se ovaj parametar uključi u analizu. Vrednosti parametara R''' zavisno od broja ciklusa termošoka za sve tri temperature sinterovanja prikazani su na dijagramu slike 53.



Slika 53. Treći parametar otpornosti (R''') u zavisnosti od broja ciklusa termošoka (N)

Vrednost trećeg parametra otpornosti na oštećenje (R''') opada tokom termošoka, kao što je očekivano. Uzorci čije su vrednosti R''' parametra bile najniže i najviše (sinterovani na 1600 °C i 1100 °C) pokazali su veću degradaciju čvrstoće posle 40 ciklusa termošoka (32 % i 31,8 %). Vrednosti parametara R''' kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C bile su između vrednosti uzoraka sinterovanih na 1600 °C i 1100 °C, pri čemu je pad čvrstoće nakon 40 ciklusa bio samo 16,7 %. Stoga, može se reći da se gubitak čvrstoće poklapa sa predviđanjima vezanim za parametar R''' . Na osnovu linearne regresione analize, uočava se da kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C ima priličnog rasipanja rezultata i da nema pouzdanog trenda. Naime, jedino pouzdano može da se tvrdi da sa porastom broja ciklusa termošoka dolazi do pada vrednosti parametra R''' . Slično ponašanje pokazuju i uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C, mada je rasipanje rezultata bilo mnogo manje izraženo. Stepenn korelacije parametra R''' sa brojem ciklusa termošoka kod sve tri serije uzoraka kreće se u opsegu $R^2 = 0,5 - 0,6$, što se može smatrati srednje dobrom korelacijom.

Parametri otpornosti na lom (R i R') predstavljaju pokazatelj pojave prskotina i imaju izrazitu zavisnost od broja ciklusa termošoka. Sa druge strane, parametar otpornosti na oštećenje (R''') koji je pokazatelj rasta prskotine, ukazuje da rast prskotina nije u toj meri zavisan od broja ciklusa, s obzirom da je uspostavljanje korelacije $R''' - N$ sa dovoljnim stepenom pouzdanosti.

Promene parametara R , R' , R''' bi u slučaju vatrostalnih betona trebalo da obezbede veću fleksibilnost prilikom pravljenja receptura i olakšaju odabir komponenti. Jedan od ciljeva bio je da se ispita otpornost niskocementnog betona na termošok i proveri da li teoretske jednačine za proračun parametara termošoka mogu biti primenjene na ispitivani materijal.

Na osnovu analize parametara otpornosti na lom može se zaključiti da su oni povezani sa površinskom erozijom i efektima ljuštenja, dok su parametri otpornosti na oštećenje vezani za rast prskotine. Dobijeni rezultati R parametra potvrđuju da se prskotine stvaraju na početku testiranja, ali da se njihov rast i razvoj odvija sporo; naime, tokom termošoka dominira rast prskotine, dok se same prskotine stvaraju na početku testiranja, samo nakon nekoliko ciklusa naglog hlađenja i zagrevanja. Tačnije, parametri otpornosti na lom (R i R') rastu sa brojem ciklusa termošoka, što se objašnjava degradacijom čvrstoće koja ima veći uticaj na R i R' od modula elastičnosti. Sa druge strane, parametar otpornosti na oštećenje (R''') opada sa brojem ciklusa termošoka. Takođe, čvrstoća betona većim delom opada na početku testiranja, do oko dvadesetog ciklusa, nakon čega opada sporije, što je potvrda zaključka donetog na osnovu analize promena parametara termošoka.

Literatura

- [1] Tatjana D. Volkov-Husović, *Doktorska disertacija: Ispitivanje zavisnosti parametara otpornosti na lom i oštećenje sa kritičnim vrednostima temperaturske razlike kod termostabilnosti vatrostalnih materijala*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 1999.
- [2] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.R. Warren, Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2839-2845.
- [3] C. Aksel, B. Rand, F. Riley, P. Warren, Mechanical properties of magnesia-spinel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (5) (2002) 745-754.
- [4] D.P.H. Hasselman, Analysis of the strain at fracture of brittle solids with high densities of microcracks, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 [8] (1969) 458-459.

10. Kavitacija

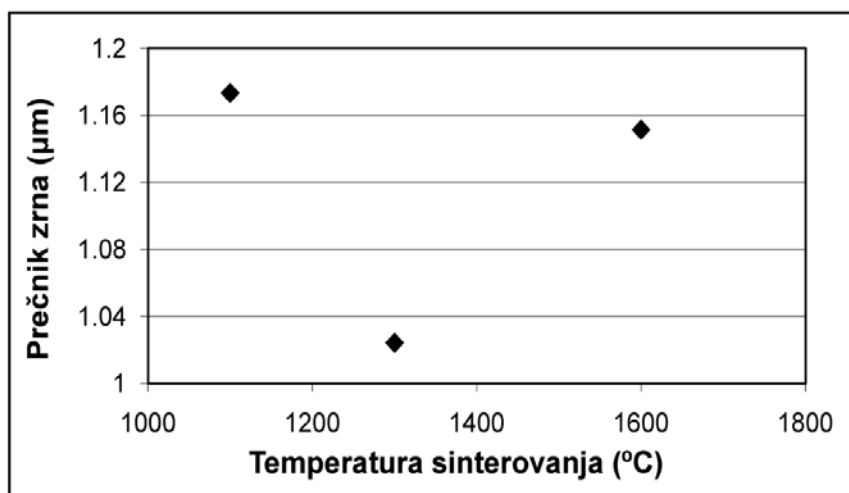
Za razliku od mnogih drugih materijala, keramički i vatrostalni materijali imaju veoma dobra mehanička svojstva (tvrdoću i čvrstoću), odličnu otpornost na habanje, visoku vatrostalnost i dobru otpornost na termošok. Stoga, može se očekivati da pored toga imaju i dobru otpornost na kavitaciju, odnosno da će imati uspeha u primeni kao zamena za metalne materijale u uslovima gde je potrebna dobra otpornost na abraziju, koroziju i kavitaciju [1,2]. Međutim, podataka o primeni keramičkih i vatrostalnih materijala u uslovima kavitacije ima veoma malo, stoga se ovaj deo teze bavio ispitivanjem ponašanja niskocementnog betona na bazi glinice u uslovima kavitacione erozije i njihovoj eventualnoj mogućoj primeni.

Ispitivan je uticaj različitih temperatura sinterovanja na otpornost vatrostalnog betona na kavitaciju. Metoda koja se u praksi koristi za ispitivanje metalnih materijala na kavitacionu otpornost primenjena je u istraživanju, što je detaljno opisano u eksperimentalnom delu, u poglavlju koje se bavilo metodama ispitivanja. Svrha većine laboratorijskih metoda za ispitivanje erozije usled kavitacije jeste da se predvide svojstva materijala koji je podvrgnut kavitaciji. Standardnoj laboratorijskoj proceduri pridodata je analiza slike, kao nedestruktivna metoda, koja je imala cilj da omogući praćenje površinske erozije materijala tokom ispitivanja.

Uzorci niskocementnog vatrostalnog betona na bazi glinice, sinterovani na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C u trajanju od 3 sata, podvrgnuti su ispitivanju otpornosti na kavitaciju, korišćenjem modifikovane ultrazvučne metode za ispitivanje kavitacione erozije. Stepenu oštećenja uzoraka i brzina erozije prilikom kavitacije praćene su na dva načina: analitičkom metodom preko gubitka mase i analizom slike fotografija površine uzoraka pre i tokom ispitivanja, čime su praćene morfološke promene kavitacionih oštećenja. Analiza slike podrazumevala je korišćenje različitih softverskih paketa kojim je meren udeo oštećenja površine pre i tokom erozije izazvane kavitacijom [3-10]. Pre ispitivanja, površina uzoraka je obojena plavom kredom da bi se obezbedila bolja rezolucija i razlika između oštećene i neoštećene površine materijala. Rezultati su prikazani kao udeo površinske erozije. U ovom delu teze biće prikazana veza između fizičkih i mehaničkih svojstava u funkciji temperature sinterovanja i njihov uticaj na nivo oštećenja izazvan kavitacijom.

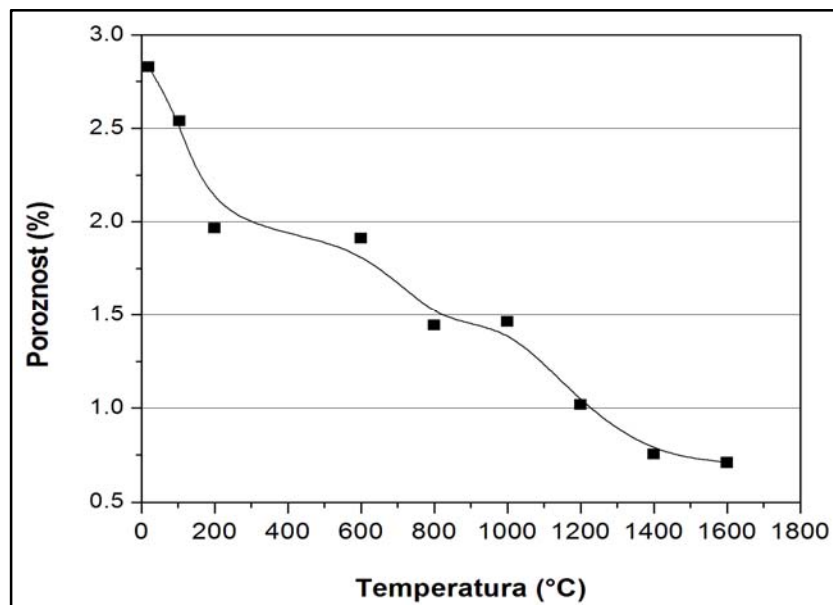
Pored svojstava betona koji su prikazani u delu 8. ove teze, veoma važni parametri koji mogu imati uticaj na otpornost materijala na kavitaciju jesu poroznost i veličina zrna. Naime, ukoliko su vrednosti ova dva parametra manje, veće su šanse da tvrdoća materijala bude veća. S obzirom da tvrdoća u velikoj meri utiče na otpornost materijala na kavitaciju, može se očekivati da će i kavitaciona otpornost materijala biti bolja. Naime, smanjenje otpornosti materijala na kavitaciju sa porastom veličine zrna se može tumačiti sprečavanjem kretanja dislokacija na granici zrna, koje na dislokacije deluju kao barijere. Veća zrna imaju manju gustinu granica zrna koje će zaustavljati i ometati kretanje dislokacija, pa će ovakav materijal pokazati manju otpornost na kavitaciju. Suprotno tome, sitnozrnu strukturu kojoj je svojstvena velika gustina granica zrna karakteriše veliko izvijanje i oštećenje površine u poređenju sa krupnozrnom strukturom, tako da će ovi materijali pokazati veću otpornost ka kavitacionom oštećenju. Pored toga, uticaj mehaničkih svojstava se ogleda u tome da će veću otpornost na kavitaciju pokazati materijali veće tvrdoće i boljih mehaničkih svojstava. Naravno, ovako utiču pojedina svojstva na kavitacionu otpornost, dok za generalnu sliku treba uzeti u obzir kombinaciju i međusobne odnose svih svojstava koje imaju uticaja na otpornost na kavitaciju [1,2,9,11].

Na slici 54. prikazan je dijagram sa srednjim vrednostima veličina zrna uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama.



Slika 54. Srednji prečnik zrna uzoraka ispitivanog betona sinterovanih na različitim temperaturama

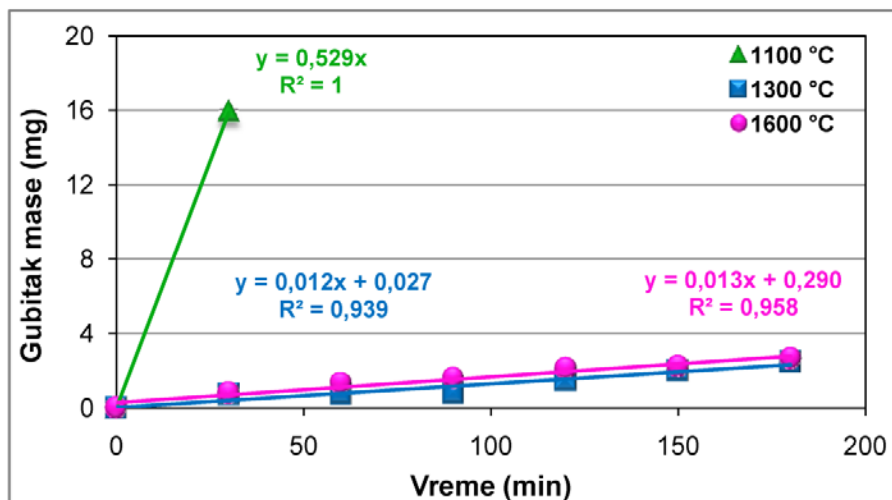
Poroznost uzoraka tretiranih na različitim temperaturama opada sa temperaturom, što je izmereno softverskim programom Image Pro Plus, dok su rezultati prikazani na slici 55.



Slika 55. Poroznost uzoraka niskocementnog betona tretiranog na različitim temperaturama

Poroznost uzoraka se menja od 2,83 % koliko iznosi na sobnoj temperaturi do 0,71 % koliko je nakon sinterovanja na 1600 °C. Srednji prečnik zrna ispitivanog uzoraka se kreće od 1,02 μm do 1,17 μm , dok su najniže vrednosti izmerene kod uzorka koji je sinterovan na 1300 °C. Poznato je da na ponašanje materijala pri kavitaciji dosta utiče mikrostruktura [11-16]. Naime, materijali fine sitnozrne strukture bez pora ili grešaka pokazuju dug inkubacioni period i dobru otpornost na kavitaciju. Sa druge strane, nehomogena mikrostruktura, greške, praznine, pore i površinski defekti utiču na smanjenje otpornosti na kavitacionu eroziju i predstavljaju važne faktore koji kontrolišu ponašanje materijala pri kavitaciji. S obzirom da u slučaju ispitivanog materijala sa porastom temperature sinterovanja poroznost opada dok se veličina zrna smanjuje, može se očekivati da otpornost na koroziju raste sa porastom temperature sinterovanja. U svakom slučaju, oba parametra treba uzeti u obzir prilikom analize ponašanja materijala tokom ispitivanja na kavitacionu otpornost.

Kao što je pomenuto, tokom ispitivanja praćeni su sledeći parametri: gubitak mase i promena stepena oštećenja površine [7,8,12,13]. Uzorci dimenzija 40,8 mm x 40,2 mm x 20 mm smeštani su ispod koncentratora mehaničkih vibracija na odstojanju 0,5 mm. Gubitak mase praćen je merenjem uzoraka na analitičkoj vagi sa tačnošću $\pm 0,1$ mg. Pre merenja uzorci su sušeni 1 sat u sušnici na 110 °C. Merenja su izvedena nakon svakog podvrgavanja uzoraka ispitivanju na kavitaciju u trajanju od 30 minuta. Ukupno trajanje ispitivanja trajalo je 3 časa. Optički mikroskop je korišćen sa ciljem da se prati i analizira stepen erozije materijala tokom ispitivanja. S obzirom da su uzorci imali veliki sadržaj glinice, bila je očekivana absorpcija vode koja je za ispitivane uzorke sinterovane na tri određene temperature iznosila oko 4,5 % (poglavlje 8.4). Posle prvog ciklusa dejstva kavitacije uočen je porast mase uzoraka, što se tumači upijanjem vode. Stoga, da bi se pratio i kvantifikovao očekivani gubitak mase, kao što je već napomenuto, uzorci su posle svakog ciklusa kavitacije sušeni 1 sat na 110 °C, nakon čega su pokazali očekivano ponašanje. Rezultati gubitka mase tokom ispitivanja otpornosti niskocementnog betona na kavitaciju prikazani su na dijagramu slike 56.



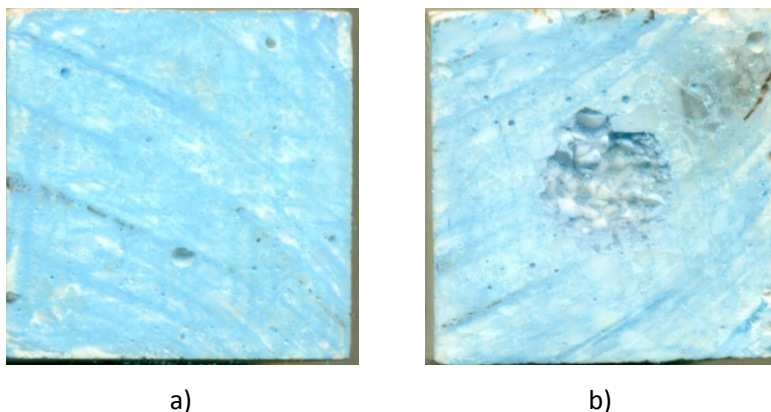
Slika 56. Gubitak mase u funkciji vremena dejstva kavitacije

Iz dijagrama se uočava linearni trend zavisnosti gubitka mase sa vremenom ispitivanja. Nagib krive predstavlja brzinu kavitacione erozije, dok je odsečak na apscisi pokazatelj perioda inkubacije, odnosno vremena koje protekne od početka ispitivanja do početka razaranja materijala. Izračunate vrednosti brzine kavitacione erozije veoma su niske i međusobno bliske u

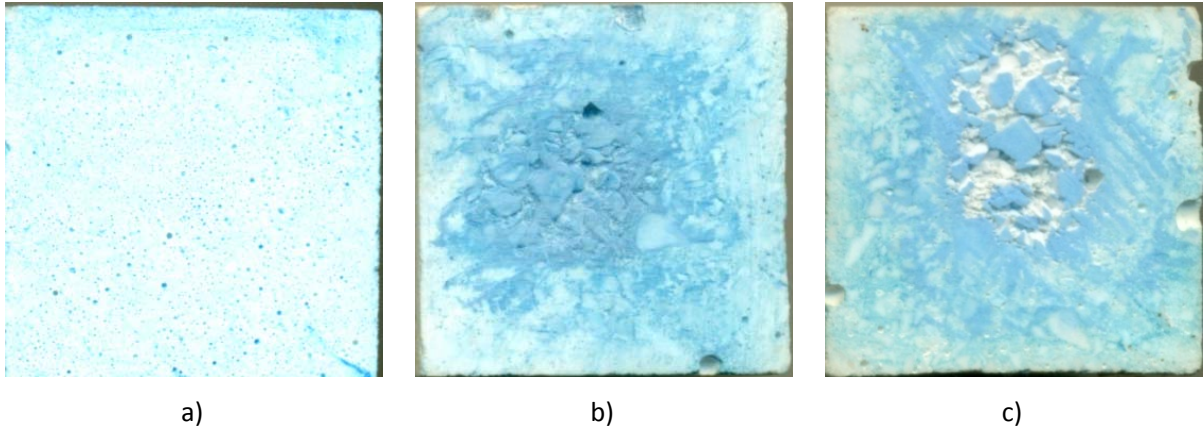
slučajevima uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C i iznose 0,012 mg/min i 0,013 mg/min, što je pokazatelj dobre otpornosti na kavitaciju. Periodi inkubacije za uzorke sinterovane na 1300 °C i 1600 °C iznose 0,027 minuta i 0,29 minuta, respektivno, što se smatra relativno kratkim vremenom inkubacije. Na osnovu dobijenih rezultata uočavaju se veoma male promene u smislu gubitka mase kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C nakon prvog ciklusa ispitivanja otpornosti na kavitaciju. Sa druge strane, uzorci sinterovani na 1100 °C su pokazali veoma lošu otpornost na kavitaciju zbog toga što je gubitak mase nakon samo 30 minuta (prvi ciklus) iznosio 15,86 mg. Kod uzoraka koji su pokazali dobru otpornost na kavitaciju uočljiva je odlična korelacija između gubitka mase i vremena trajanja kavitacije, što pokazuje linearna regresiona analiza prema kojoj je koeficijent korelacije za uzorke sinterovane na 1300 °C i 1600 °C iznosio $R^2 = 0,939$ i $R^2 = 0,958$, respektivno.

Poređenjem rezultata dobijenih tokom ispitivanja otpornosti na kavitaciju niskocementnog betona sa metalnim materijalima [11] zaključuje se da su vrednosti gubitaka mase veoma slični. Naime, gubici mase kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C tokom izlaganja kavitaciji u periodu 30 - 150 minuta iznosio je 1 - 2,6 mg, dok je za isto vreme trajanja kavitacije gubitak mase metalnih materijala iznosio 2 - 10 mg [5,6,11]. Odatle se može zaključiti da ispitivani materijal (uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C) pokazuje odličnu otpornost na kavitaciju.

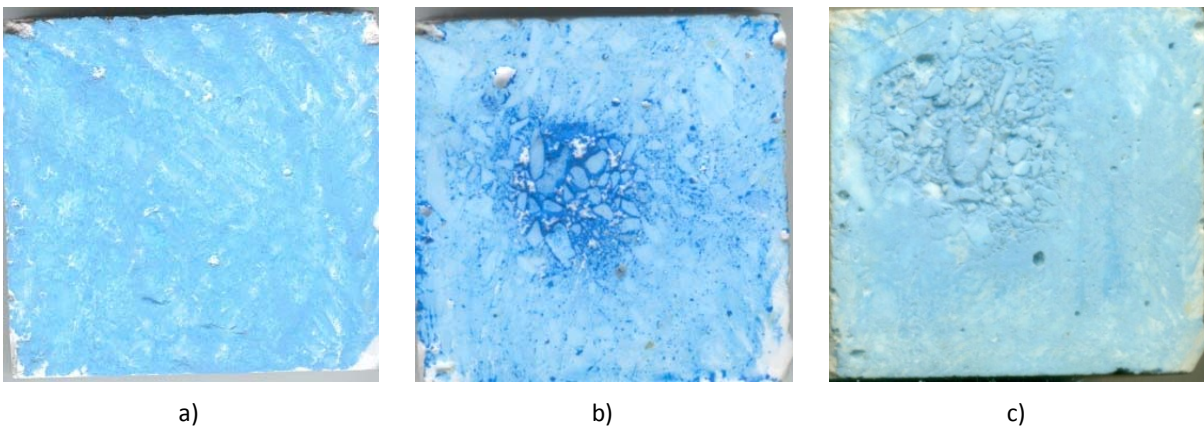
Razaranje površine uzoraka tokom ispitivanja otpornosti na kavitaciju praćeno je fotografisanjem uzoraka pre i tokom eksperimenta, što je prikazano na slikama 57 - 59. Anaizirana je površina oblika kvadrata čija je strana iznosila 4 cm.



*Slika 57. Izgled površine uzorka sinterovanog na 1100 °C
(a) pre izlaganja kavitaciji; (b) nakon 30 minuta*



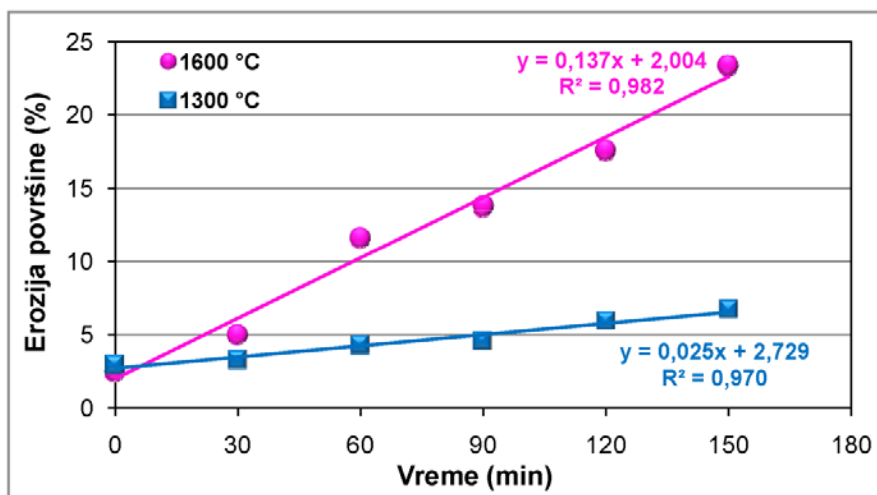
Slika 58. Izgled površine uzorka sinterovanog na 1300 °C
 (a) pre izlaganja kavitaciji; (b) nakon 60 minuta i (c) nakon 120 minuta



Slika 59. Izgled površine uzorka sinterovanog na 1600 °C
 (a) pre izlaganja kavitaciji; (b) nakon 60 minuta i (c) nakon 120 minuta

Stepen erozije površine definisan je kao udeo oštećene i neoštećene površine, kvantifikovane korišćenjem softverskog programa za analizu slike. Uočljivo je da se kavitacioni udar dešava prvo na granici zrna agregata i matriksa. Porastom vremena izlaganja materijala kavitaciji, gubitak matriksa raste do konačnog gubitka zrna agregata sa površine uzoraka. Za razliku od metalnih materijala, kod vatrostalnih materijala ne dolazi do deformacije i izvijanja površine uzorka prilikom izlaganja kavitaciji.

Na osnovu fotografskih snimaka i Image Pro Plus programa određen je nivo razaranja površine dve serije uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C. Da bi se postigla bolja razlika između oštećene i neoštećene površine, uzorci su obojeni plavom kredom. Stepenn oštećenja površine tokom kavitacije prikazan je na dijagramu slike 60.



Slika 60. Stepenn oštećenja površine uzorka tokom ispitivanja otpornosti na kavitaciju

Rezultati pokazuju da je površinska erozija u veoma dobroj korelaciji sa vremenom i da pokazuje linearni trend. Stepenn erozije površine uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C posle 150 minuta izlaganja uzoraka kavitaciji iznosio je ispod 10 % i 25 %, respektivno. Promene oštećenja površine ukazuju na promene slične gubitku mase. Uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C pokazuju relativno mali stepenn oštećenja tokom ispitivanja otpornosti materijala na kavitaciju. Za razliku od njih, uzorci sinterovani na 1100 °C su posle samo 30 minuta izlaganja kavitaciji pokazali neprihvatljivo veliki stepenn oštećenja, zbog čega rezultati nisu prikazani na slici 60. Najbolju otpornost na kavitaciju i najmanju površinsku eroziju pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C. Ovakvo ponašanje može se objasniti mehaničkim svojstvima, mikrostrukturom i veličinom zrna. Srednji prečnik zrna ima manju vrednost kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C nego uzoraka sinterovanih na 1600 °C. Kao što je pomenuto, sitnozrnu strukturu kojoj je svojstvena velika gustina granica zrna karakteriše veliko izvijanje i oštećenje površine u odnosu na krupnozrnu strukturu i odatle veća otpornost materijala ka

kavitacionom oštećenju. Sa druge strane, utvrđeno je da pritisna čvrstoća koja između ostalih svojstava ima uticaj na otpornost na kavitaciju, raste sa porastom temperature sinterovanja i da najveću vrednost imaju uzorci sinterovani na 1600 °C. Stoga se za definisanje otpornosti materijala na kavitaciju mora uzeti u obzir kombinacija mehaničkih svojstava, veličina zrna i mikrostruktura [9,10,12-17].

Prisustvo A, CA, CA₂ i CA₆ faza u betonu i matriksu, koje su odgovorne za ponašanje materijala pri termošoku, imaju sličan uticaj i na otpornost materijala na kavitaciju. U strukturi sinterovanoj na 1300 °C detektovane su rekristalisane faze CA₂ i A. Naime, CA koja je bila prisutna na 1100 °C je najverovatnije na 1300 °C reagovala sa A fazom gradeći CA₂ fazu. Takođe, XRD analiza uzorka matriksa betona sinterovanog na 1600 °C potvrdila je prisustvo hibonitne faze (CA₆), koja predstavlja visoko temperaturnu vezivnu fazu, kao i veliku količinu novostvorenih kristala korunda (A). Obe ove faze obezbeđuju izuzetno visoku pritisnu i savojnu čvrstoću betona, mada je CA₆ faza najzaslužnija za značajno poboljšanje mehaničkih svojstava. Loša otpornost uzoraka sinterovanih na 1100 °C može se tumačiti mikrostrukturom koja je sinterovana samo do nekog stepena, tokom čega je došlo do stvaranja vrata i blagog zaobljavanja zrna. Najbolju otpornost na kavitaciju pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C sa tipičnom morfologijom globularnih kristala CA₂ faze, što je mikrostrukturu učinilo koherentnom. Takođe, kod ovih uzoraka jasno je vidljivo stvaranje vrata i zaobljavanje zrna. Kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C, mikrostrukturu karakterišu novoformirani korundni kristali i heksagonalna morfologija CA₆ zrna koji usled anizotropnog rasta vremenom grade hibonitne isprepletane pločaste kristale. Veličina zrna uzoraka sinterovanih na 1600 °C je veća u odnosu na veličinu zrna uzoraka sinterovanih na 1300 °C, tako da pored toga što imaju izuzetno dobra mehanička svojstva, zbog uticaja veličine zrna imaće manju otpornost na kavitaciju. Pored toga, uprkos manjoj poroznosti uzoraka sinterovanih na 1600 °C mikrostruktura ovih uzoraka pokazuje da se na mestu razdvajanja granica međupovršine matriksa i agregata smeštaju permabilne pore betona, koje imaju veliki uticaj na smanjenje kavitacione otpornosti ovih materijala.

Uzorci sinterovani na 1100 °C su već nakon 30 minuta izlaganja kavitaciji u velikoj meri bili oštećeni, skoro potpuno razoreni. Sa druge strane, uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C su

pokazali veoma dobru otpornost na kavitaciju s obzirom da su nakon 150 minuta i dalje bili veoma stabilni sa stepenom oštećenja površine ispod 10 % i 25 %, respektivno.

Rezultati pokazuju da niskocementni betoni sinterovani iznad 1300 °C pokazuju veoma dobru otpornost na kavitaciju, dok se buduća primena ovog materijala kao klasičnog vatrostalnog materijala može usmeriti i na primenu u uslovima gde je otpornost na kavitaciju neophodna.

Literatura

- [1] W.M.H. Nour, J. Schneider, K.H.Z. Gahr, The effect of surface finish and cavitating liquid on the cavitation erosion of alumina and silicon carbide ceramics, *Ceramic Silikaty* 51 (1) 30-39 (2007).
- [2] E. Medvedovski, Wear-resistant engineering ceramics, *Wear*, 249 (2001) 821-828.
- [3] F.G. Hammit, *Cavitation and Multiphase Flow Phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [4] R.T. Knapp, J.W. Daily, and F.G. Hammit, *Cavitation*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [5] T. Okada, Y. Iwai, S. Hattori, and N. Tanimura, Relation between impact load and the damage produced by cavitation bubble collapse, *Wear* 184 [2] 231-239 (1995)
- [6] S. Hattori, H. Mori, and T. Okada, Quantitative evaluation of cavitation erosion, *Journal of the Fluid Engineering, Transactions ASME*, 120 [1] (1998) 179-185.
- [7] M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, Cavitation damage of the medium carbon steel: implementation of image analysis, *Material Letters*, 62 (2008) 953-956.
- [8] M. Dojcinovic, S. Markovic, The morphology of cavitation damage of heat-treated medium carbon steel, *Journal of Serbian Chemical Society* 71 [8-9] (2006) 977-984.
- [9] G. Bregliozzi, A. Di Schino, S.I.-U. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes, *Wear* 258 [1-4] 503-510 (2005).
- [10] W.J. Tomlinson, A.S. Bransden, Cavitation erosion of laser surface alloyed coatings on Al-12%Si, *Wear* 185 [1-2] 59-65 (1995).
- [11] J. Lu, K.H.Z. Gahr, J. Schneider, Microstructural effects on the resistance to cavitation erosion of Zr₂O ceramics in water, *Wear* 265 (2008) 1680-1686.
- [12] S. Martinovic, M. Vlahovic, M. Dojcinovic, T. Volkov Husovic, J. Majstorovic, Thermomechanical properties and cavitation resistance of a high alumina low cement castable, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02545.x

- [13] S. Martinovic, M. Dojcinovic, M. Dimitrijevic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov Husovic, Implementation of image analysis on thermal shock and cavitation resistance testing of refractory concrete, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2010, 3303-3309.
- [14] K. Kondoh, J. Umeda, R. Watanabe, Cavitation resistance of powder metallurgy aluminum matrix composite with AlN dispersoids, *Materials Science and Engineering A*, 499 (2009) 440–444.
- [15] G. Garcia-Atance Fatjo, M. Hadfield, C. Vielillard, J. Sekulic, Early stage cavitation erosion within ceramics-An experimental investigation, *Ceramics International* 35 (2009) 3301-3312.
- [16] D. Neibhr, Cavitation erosion behavior of ceramics in aqueous solutions, *Wear*, 263 (2007) 295-300.
- [17] Image Pro Plus, Version 4.0 for Windows, Media Cybernetic, Silver Spring.

11. Diskusija rezultata

11.1 Uticaj temperature sinterovanja na termostabilnost niskocementnog betona

Prvi deo eksperimentalnog dela teze sastojao se u pripremi i karakterizaciji ispitivanog niskocementnog betona na bazi glinice. Priprema uzoraka obuhvatila je sintezu, negu, sušenje i sinterovanje uzoraka. Faza pripreme betona bila je veoma važna zbog toga što veliki broj defekata i nepravilnosti u betonu bivaju unešeni u materijal upravo u ovoj fazi. Sledeće sirovine korišćene su u sintezi betona: kao agregat korišćena je pločasta glinica maksimalne veličine zrna 5 mm, dok su se u sastavu matriksa nalazile sitne frakcije pločaste glinice ($< 20 \mu\text{m}$), kalcijum-aluminatni cement kao vezivno sredstvo (70 % Al_2O_3), reaktivna glinica kao punilo i disperzna glinica kao aditiv. Sadržaj matriksa u sastavu ispitivanog betona bio je 35 %. Sadržaj različitih frakcija pojedinačnih komponenti određen je prema modifikovanoj Andreasenovoj krivi sa ciljem da se obezbedi optimalno pakovanje čestica i minimalan potreban sadržaj vode. Sadržaj vode za pripremu sveže betonske mešavine iznosio je 4,67 tež. %, u odnosu na težinu suve mešavine betona, tako da je zadovoljen uslov da w/c faktor iznosi oko 1. Nega betona na ambijentalnim uslovima trajala je 24 sata, nakon čega su uzorci sušeni na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ naredna 24 sata. Osušeni uzorci niskocementnog betona su sinterovani na tri različite temperature $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ i $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 sata.

Hemijska analiza pripremljenog uzorka betona pokazala je da sadržaj Al_2O_3 iznosi 98,11% i CaO iznosi 1,22 %. Mehanička svojstva su pokazala da uzorci sinterovani na sve tri temperature imaju velike vrednosti pritisne i savojne čvrstoće, dok sa porastom temperature sinterovanja vrednosti čvrstoća rastu. Pritisna čvrstoća uzoraka sinterovanih na $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ je skoro 5 puta veća od čvrstoće referentnog uzorka sušenog na sobnoj temperaturi i 2,5 puta veća od uzoraka sinterovanih na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Sličan trend može se uočiti kod savojne čvrstoće zavisno od temperature sinterovanja. Velike vrednosti čvrstoće se objašnjavaju hemijskim sastavom (malim sadržajem CaO), fizičkim svojstvima, karakterističnom mikrostrukturuom, faznim sastavom i većim stepenom sinterovanja. Naime, CaO predstavlja komponentu koja u vatrostalnom betonu može dovesti do stvaranja niskotopivih faza koje snižavaju tačku topljenja

i degradiraju svojstva betona. Uzorci sinterovani na 1100 °C ne pokazuju mnogo veći porast zapremiske mase u odnosu na referentne uzorke, dok se značajan porast primećuje tek kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600°C, najverovatnije zbog toga što na 1100 °C efekti sinterovanja još uvek nisu dominantni. Slične rezultate pokazuju i dobijeni rezultati ispitivanja prividne poroznosti. Naime, prividna poroznost uzoraka sinterovanih na 1600 °C manja je nego sinterovanih na 1100 °C. Pretpostavlja se da je na 1600 °C sinterovanje završeno i da je prividna poroznost blago počela da opada, što se može objasniti topljenjem sitnih zrna koje utiče na zatvaranje pora u strukturi vatrostalnog betona. Porast zapreminske mase i smanjenje prividne poroznosti označavaju početak densifikacije i stvaranja tečne faze koja zauzima prostor pora. Vrednosti absorpcije vode uzoraka sinterovanih na sve tri temperature su dosta bliske i ne prelaze 5 %. Fazni sastav strukture sinterovane na 1100 °C sačinjavale su A i C, kao glavne faze. CA je prva rekristalisana faza koja se razvila u strukturi betona i predstavlja niskotopivu fazu koja zajedno sa korundnom A fazom predstavlja razlog velike vrednosti čvrstoće betona. U strukturi sinterovanoj na 1300 °C detektovane su faze CA₂ i A, koje takođe predstavljaju rekristalisane faze. XRD analiza uzorka sinterovanog na 1600 °C potvrdila je prisustvo CA₆, koja predstavlja visokotemperaturnu vezivnu fazu, i veliku količinu novostvorenih A kristala. Obe faze obezbeđuju izuzetno visoku pritisnu i savojnu čvrstoću betona, mada je CA₆ faza najzaslužnija za značajno poboljšanje mehaničkih svojstava betona. SEM analiza uzoraka tretiranih na 1100 °C pokazala je delimično sinterovanu mikrostrukturu, koju karakteriše stvaranje vrata i blago zaobljavanje ivica zrna. Kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C uočava se tipična morfologija globularnih kristala CA₂ faze i koherentna mikrostruktura. Kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C uočavaju se značajne promene u mikrostrukturi koje karakterišu novoformirani korundni kristali i heksagonalna morfologija CA₆ zrna koji usled anizotropnog rasta grade isprepletane pločaste kristale. Elastična svojstva uzoraka sinterovanih na 1100 °C, 1300 °C i 1600 °C, vezuju se za mikrostrukturne promene tokom zagrevanja i formiranje faza CA, CA₂ i CA₆. Na početku sinterovanja (1100 °C) dolazi do delimične resorpcije pora matriksa i pojačavanja kontakata zrno-zrno što vodi zgušnjavanju materijala i skupljanju uzorka, a potvrđuje se značajnim porastom modula elastičnosti. Skupljanje materijala usled densifikacije je efekat suprotan stvaranju CA₂ (zapreminsko širenje) u slučaju uzoraka sinterovanih na 1300 °C.

Sinterovanjem na 1600 °C gradi se CA_6 faza, pojačavaju se kontakti zrno - zrno između matriksa i agregata i intenzivira proces sinterovanja, što je praćeno skupljanjem betona i porastom modula elastičnosti.

Jedan od ciljeva teze bio je analiza uticaja temperature sinterovanja na strukturna, mehanička i fizička svojstva, kao i na ponašanje uzoraka pri termošoku. Karakterizacija materijala je pokazala da temperatura sinterovanja ima veliki uticaj na fazni sastav, mikrostrukturu, fizička i mehanička svojstva, što treba imati u vidu prilikom analize i ispitivanja termostabilnosti.

Ispitivanje otpornosti materijala na termošok izvedeno je korišćenjem metode kaljenja u vodi koja predstavlja destruktivnu metodu. Ova metoda zahteva veliki broj uzoraka radi statistički reprezentativnih rezultata, što je vodilo tome da će veliki broj uzoraka biti uništen i neupotrebljiv za dalja ispitivanja. Termostabilnost je merena brojem ciklusa termošoka koje neki uzorak izdrži pod uslovom da je manje od 50 % površine uzorka ostalo neoštećeno. Na ovaj način nije bilo moguće pratiti ponašanje ispitivanog betona tokom termošoka, pa je stoga u okviru ove teze uvedena primena novih nedestruktivnih metode, ultrazvučna merenja i analiza slike. Tokom ispitivanja termostabilnosti praćeni su sledeći parametri: stepen degradacije površine i unutrašnjosti uzorka koji su određeni analizom slike korišćenjem programa Image Pro Plus; stepen degradacije unutrašnjosti uzoraka (šupljine i prskotine) koji je praćen merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog signala, dok je sveopšta degradacija materijala određena praćenjem promena mehaničkih svojstava, odnosno pritisne čvrstoće.

Svi vatrostalni materijali, stoga i betoni, u strukturi sadrže određen broj grešaka u vidu pora, mikroprskotina i nečistoća. Pri termošoku dolazi do skupljanja površine uzorka čemu se suprostavlja još uvek vruća unutrašnjost, usled čega se stvaraju naprezanja koja vode pojavi oštećenja i njihovog rasta. Kao posledica toga javlja se smanjenje mehaničke čvrstoće, sveopšte slabljenje i degradacija materijala. Naime, degradacija materijala nastaje zbog pojave prskotina i njihovog rasta izazvanih naprezanjima nastalim usled razlike u termičkom širenju zrna agregata i matriksa i zbog nelinearne temperaturske raspodele tokom termošoka.

Svi ispitivani uzorci su se pokazali kao dobri kandidati za primenu u uslovima gde se zahteva velika otpornost materijala na termošok, s obzirom na to da su bili stabilni i izdržali više od 40 ciklusa termošoka bez pucanja, dok je stepen degradacije u svim slučajevima iznosio ispod 50 %. Međutim, izuzetno ponašanje pri termošoku pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C, pošto su bili stabilni i izdržali više od 110 ciklusa naglog hlađenja i zagrevanja bez pucanja. Rezultati stepena oštećenja su pokazali da je razlika u stepenu oštećenja površine i unutrašnjosti sa brojem ciklusa najmanje rasla upravo kod serije uzoraka sinterovanih na 1300 °C, tako da su dodatna naprezanja koja se indukuju unutar uzoraka kod njih bila najmanja, što objašnjava najstabilnije ponašanje ovih uzoraka u uslovima naglih promena temperature. Rezultati ultrazvučnih merenja i promena modula elastičnosti su potvrdili vrednosti dobijene iz analize slike i merenja stepena oštećenja unutrašnjosti uzoraka. Naime, uzorci sinterovani na sve tri temperature su i pre ispitivanja termostabilnosti imali određen stepen oštećenja kako na površini tako i u unutrašnjosti, odnosno defekti i pore su bili prisutni i pre termošoka. Porastom temperature sinterovanja primećuje porast udela oštećenja površine i poroznosti. Na osnovu makro i mikro snimaka je zaključeno da su defekti manje-više nasumice raspoređeni u strukturi betona, ali da primetan priličan broj defekata na granici agregat-matriks, gde se dešavaju glavne promene prilikom termošoka i gde je primećen porast broja međugranularnih mikroporsotina. Uzorci sinterovani na 1300 °C ukazuju da je materijal pre testiranja bio porozan, ali da je tokom testiranja degradacija modula elastičnosti bila ispod 60 %, čime se objašnjava bolje ponašanje ovih uzoraka prilikom termošoka nego uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1600 °C. Konačno, kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C nagib krive i pad pritiska čvrstoće tokom termošoka je bio najmanji, što potvrđuje najbolju otpornost ove serije uzoraka na termošok; posle 110 ciklusa termošoka degradacija pritiska čvrstoće iznosila je samo 21 %. Predviđen kritični (maksimalni) broj ciklusa do pucanja pri termošoku uzoraka sinterovanih na 1300 °C iznosi čak 241 ciklus, što je pokazatelj izuzetnog ponašanja ovih uzoraka pri termošoku.

Seriya uzoraka sinterovanih na 1600 °C koja je pre testa termostabilnosti pokazala najbolja mehanička svojstva (pritiska čvrstoća i modul elastičnosti) i najmanji stepen anizotropije, tokom termošoka je degradirala najvećom brzinom. Razlog za takvo ponašanje je veći stepen oštećenja površine i unutrašnjosti u odnosu na ostale dve serije uzoraka. Evidentno je da uzorci

sinterovani na 1600 °C pokazuju najveću razliku u ponašanju površine i unutrašnjosti uzorka, tako što je brzina degradacije unutrašnjosti uzorka najveća, dok je brzina degradacije površine najmanja u odnosu na sve posmatrane uzorke. Takođe, tokom termošoka stepen oštećenja je rastao najvećom brzinom upravo kod ove serije uzoraka i to na taj način da je brže došlo do degradacije unutrašnjosti nego površine, što je ukazivalo na to da može doći do eksplozivnog pucanja tokom naglih promena temperature. Ovakvo ponašanje potvrđuju i rezultati promene ultrazvučne brzine; pad brzine kako transversalnog tako i longitudinalnog talasa, tokom celog eksperimenta bio je najveći kod uzoraka tretiranih na 1600°C, tako da je kod ove serije uzoraka degradacija unutar materijala bila najveća. Takođe, najveći pad čvrstoće tokom termošoka pokazali su uzorci sinterovani na 1600 °C. Na osnovu predviđanja kritičnog broja ciklusa ove serije uzoraka došlo se do najmanjeg broja maksimalnih ciklusa koje materijal može da izdrži, 68 ciklusa termošoka. Na osnovu analize R parametara uzorci sinterovani na 1600 °C su pokazali najbolju korelaciju sa brojem ciklusa termošoka, ali i najbrži porast prvog parametra otpornosti na lom sa brojem ciklusa termošoka, što je pokazatelj da će kod ove serije uzoraka najbrže doći do stvaranja prskotina, nakon nekoliko ciklusa termošoka. Međutim, s obzirom na promenu R''' parametra može se očekivati da će rast prskotina kod ove serije uzoraka biti sporiji tokom termošoka.

Najlošija mehanička svojstva i najveću anizotropiju pokazali su uzorci sinterovani na 1100 °C. Takođe, sa porastom broja ciklusa termošoka došlo je do porasta stepena anizotropije i to u najvećoj meri kod uzoraka sinterovanih na 1100° C, što može biti razlog stvaranja dodatnih naprezanja koja mogu uticati na ponašanje materijala pri termošoku. Takođe, nivo degradacije površine sa porastom broja ciklusa termošoka rastao je većom brzinom nego što se degradacija dešavala u unutrašnjosti uzorka. Ovakvo ponašanje je pokazatelj da tokom termošoka ovih uzoraka može doći do ljuštenja po površini betona. Kritičan broj ciklusa koje uzorci ove serije mogu izdržati je 83, što je nešto bolje od uzoraka sinterovanih na 1600 °C, ali i značajno lošije od sinterovanih na 1300 °C. Parametar R najsporije raste kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C, tako da se može očekivati da će kod njih najsporije doći do stvaranja prskotina. Na osnovu linearne regresione analize primećuje se da kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C ima

priličnog rasipanja rezultata i da nema pouzdanog trenda. Jedino se pouzdano može tvrditi da sa porastom broja ciklusa dolazi do pada vrednosti parametra otpornosti na oštećenje R'' .

Porastom temperature sinterovanja i polaznog stepena oštećenja uzoraka, tokom termošoka dolazi do pada brzine oštećenja površine i porasta brzine oštećenja unutrašnjosti. Ovakvo ponašanje može se povezati sa svojstvima, mikrostrukturom i faznim sastavom betona, odnosno matriksa sinterovanih na tri različite temperature. Ispitivani vatrostalni beton pokazuje složenu mikrostrukturu koju karakterišu kristalne faze različitog koeficijenta termičkog širenja i modula elastičnosti. U strukturi uzoraka sinterovanih na 1100 °C određeno je prisustvo A i CA faza, u strukturi sinterovanoj na 1300 °C identifikovano prisustvo A i CA₂ faza, dok je u strukturi sinterovanoj na 1600 °C detektovano prisustvo A i CA₆ faza. Sve pritutne faze u strukturi betona imaju veoma male vrednosti koeficijenta termičkog širenja, što je pokazatelj dobre termostabilnosti ispitivanog materijala. Tokom termošoka dolazi do stvaranja unutrašnjih naprezanja koja su posledica neravnomernog širenja različitih faza u matriksu, što može prouzrokovati pojavu prskotina na granici dve faze i njihov rast.

Ultrazvučna ispitivanja su potvrdila porast stepena degradacije u unutrašnjosti uzorka tokom termošoka kod sve tri serije uzoraka. Uočljiv je pad brzine prostiranja ultrazvučnog talasa, što je posledica stalnog porasta broja defekata i prskotina i njihovog rasta. Evidentno je da tokom termošoka brzina ultrazvučnog pulsa najviše pada u početku; 80 % od ukupnog pada brzine desi se do 20. ciklusa, nakon čega je pad veoma mali, što ukazuje da se prskotine stvaraju na početku termošoka, dok se njihov rast odvija veoma sporo u slučaju sve tri serije uzoraka. Uzorci sinterovani na 1100 °C su pokazali najmanji pad brzine ultrazvučnog talasa, tako da je kod njih degradacija materijala bila najmanja. Sa druge strane, najveći pad brzine pokazali su uzorci sinterovani na 1600 °C, što znači da se kod njih degradacija materijala u unutrašnjosti desila najbrže. Rezultati promene brzine ultrazvuka uzoraka sinterovanih na 1300 °C potvrđuju da je materijal veoma stabilan tokom testiranja, pošto smanjenje brzine nije bilo mnogo ispod vrednosti brzine ultrazvuka pre termošoka. Vrednosti modula elastičnosti sve tri serije uzoraka pre početka termošoka vrlo su različite; sa porastom temperature sinterovanja elastičnost ispitivanog betona raste. Pad modula elastičnosti tokom termošoka je posledica skupljanja materijala, stvaranja pora i mikroprskotina usled unutrašnjih naprezanja koja su uglavnom

posledica neslaganja koeficijenta termičkog širenja različitih faza prisutnih u betonu. Jedino u slučaju uzoraka sinterovanih na 1600 °C, vrednost modula elastičnosti pada ispod 10 GPa posle 25. ciklusa termošoka. Ova vrednost je pokazatelj da se radi o materijalu loših elastičnih svojstava. Rezultati promena modula elastičnosti uzoraka sinterovanih na 1300 °C ukazuju da je materijal pre testiranja bio porozan, ali da je tokom testiranja degradacija iznosila ispod 60 %, čime se objašnjava bolje ponašanje ovih uzoraka prilikom termošoka nego uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1600 °C. Najkritičnija degradacija uzoraka betona sinterovanih na sve tri temperature nastala je između 15. i 20. ciklusa, dok je razlog verovatno prisustvo prskotina čija je dužina veća od kritične vrednosti.

11.1 Uticaj temperature sinterovanja na kavitacionu otpornost niskocementnog betona

Otpornost na kavitaciju ispitivanih uzoraka niskocementnih betona sinterovanih na tri različite temperature praćen je promenom stepena oštećenja površine analizom slike čime su praćene morfološke promene i promenom brzine erozije analitičkom metodom preko gubitka mase.

Uzorci sinterovani na 1100 °C pokazali su veoma lošu otpornost na kavitaciju, zbog toga što su posle samo 30 minuta pokazali neprihvatljivo veliki stepen oštećenja površine i veliki gubitak mase, tako da se ne preporučuju za primenu u uslovima kavitacione erozije. Loša otpornost uzoraka sinterovanih na 1100 °C može se tumačiti mikrostrukturom koja je sinterovana samo do nekog stepena.

Uzorci sinterovani na 1300°C i 1600°C su pokazali veliku otpornost na kavitaciju s obzirom da su vrednosti brzine kavitacione erozije bile veoma niske i međusobno bliske. Najbolju otpornost na kavitaciju i najmanju površinsku eroziju pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C, što se može objasniti mehaničkim svojstvima, mikrostrukturom i veličinom zrna. Preciznije, odnos prisutnih defekata u strukturi i veličina zrna su kod ovih uzoraka bili najpovoljniji. Sitnozrna struktura prisutna u uzorcima sinterovanim na 1300 °C je najzaslužnija za veliku otpornost ove serije na kavitaciju. Naime, ukoliko su vrednosti veličine zrna i poroznost manje, veće su šanse da tvrdoća materijala bude veća, a odatle i kavitaciona otpornost. Manja

otpornosti materijala na kavitaciju sa porastom veličine zrna tumači se sprečavanjem kretanja dislokacija na granici zrna, koje na dislokacije deluju kao barijere. Sitnozrna struktura imaju veću gustinu granica zrna koje će zaustavljati i ometati kretanje dislokacija, pa će ovakav materijal pokazati veću otpornost na kavitaciju. Pored toga, veliku gustinu granica zrna karakteriše veliko izvijanje i oštećenje površine u poređenju sa krupnozrnim strukturom, što je još jedan razlog da materijal ima veću otpornost ka kavitacionom oštećenju.

Sa druge strane, razlog za veliku otpornost na kavitaciju uzoraka sinterovanih na 1600 °C može se naći u veoma maloj poroznosti bez obzira što su ovi uzorci imali relativno krupnozrnu strukturu. Očigledno je da kod ove serije uzoraka veći uticaj na ponašanje u uslovima kavitacije ima poroznost nego veličina zrna.

Uočljivo je da se kavitacioni udar dešava prvo na granici zrna agregata i matriksa. Porastom vremena izlaganja materijala kavitaciji, gubitak matriksa raste do konačnog gubitka zrna agregata sa površine uzoraka. Za razliku od metalnih materijala, kod vatrostalnih materijala ne dolazi do deformacije i izvijanja površine uzorka prilikom izlaganja kavitaciji.

Generalno, dobijeni rezultati pokazuju da buduća primena niskocementnih betona sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C može da se usmeri i na primenu u uslovima gde je otpornost na kavitaciju neophodna.

Zaključak

Cilj ove teze bio je da se utvrdi da li je niskocementni vatrostalni beton pogodan za primenu u uslovima naglih promena temperature i kavitacione erozije. Pored toga, analiziran je uticaj temperature sinterovanja ispitivanih uzoraka na njihovo ponašanje u pomenutim uslovima. Teza je obuhvatala sintezu i potpunu karakterizaciju ispitivanog materijala, posebno svojstava koji bi mogli imati uticaj na ponašanje u uslovima naglih promena temperature i kavitacije. Sa ciljem analize uticaja temperature sinterovanja na termostabilnost, tokom termošoka su praćene promene sledećih parametara: stepen razaranja površine $(P/P_0)_{\text{površina}}$, stepen razaranja unutrašnjosti $(P/P_0)_{\text{unutrašnjosti}}$, longitudinalna i transverzalna brzina ultrazvuka (V_L i V_T), Jungov modul elastičnosti (E) i pritiska čvrstoća (σ). Tokom kavitacije praćene su promena mase i stepen erozije površine zavisno od temperature na kojoj su uzorci sinterovani.

Klasična procedura za testiranje vatrostalnih materijala na termošok izvedena standardizovanom metodom naglog hlađenja u vodi, koja spada u grupu destruktivnih metoda, podrazumevala je vizuelnu inspekciju površine uzorka koja predviđa završetak testiranja trenutak kada je 50 % površine uzorka razoreno. Broj ciklusa ne daje odgovore na pitanja vezana za stepen oštećenja i pad čvrstoće koji su bitni za definisanje primene i vek trajanja vatrostalnih betona. Zbog toga su u okviru ove teze implementirane nove nedestruktivne metode za praćenje ponašanja uzoraka pri termošoku: ultrazvučna ispitivanja i analiza slike. Pokazalo se da su primenjene metode brze, pouzdane i nedestruktivne, kao i da su omogućile minimalan broj uzoraka neophodnih za testiranje.

Teza je obuhvatila sintezu uzoraka niskocementnog betona na bazi glinice, i njihovo sinterovanje na tri različite temperature 1100°C, 1300°C i 1600°C u trajanju od tri sata. Analiziran je uticaj temperature sinterovanja na strukturna, mehanička i fizička svojstva, kao i na ponašanje uzoraka pri termošoku i kavitaciji. Karakterizacija materijala je pokazala da temperatura sinterovanja ima veliki uticaj na fazni sastav, mikrostrukturu, fizička i mehanička svojstva, što treba imati u vidu prilikom analize i ispitivanja termostabilnosti i otpornosti na kavitaciju uzoraka.

Pokazalo se da su svi ispitivani uzorci dobri kandidati za primenu u uslovima gde se zahteva velika otpornost materijala na termošok, pošto su bili stabilni i izdržali više od 40 ciklusa termošoka bez pucanja, dok je stepen degradacije materijala bio dosta ispod 50 %. Kao najstabilniji su se pokazali uzorci sinterovani na 1300 °C, što je potvrdio rezultat da su izdržali više od 110 ciklusa naglog hlađenja i zagrevanja.

Prisustvo defekata na površini i u unutrašnjosti materijala praćeno je programom Image Pro Plus za analizu slike. Pored toga, stvaranje i razvoj defekata u unutrašnjosti uzoraka tokom termošoka praćeno je ultrazvučnom pulsnom tehnikom, merenjem brzine prostiranja ultrazvučnog talasa i modula elastičnosti. Na ovaj način, kvantifikovan je stepen razaranja površine i unutrašnjosti uzorka tokom termošoka, što se pokazalo kao veoma pogodan metod za praćenje promene stepena oštećenja izazvanih termošokovima.

Evidentno je da kod svih uzoraka postoji određen stepen degradacije površine i unutrašnjosti i pre početka termošoka. Takođe je uočeno da različite strane uzorka imaju različite vrednosti stepena oštećenja, što predstavlja jedan od pokazatelja anizotropije materijala. Najveću anizotropiju pokazali su uzorci sinterovani na 1100 °C, dok se stepen anizotropije smanjuje sa porastom temperature sinterovanja. Takođe treba pomenuti da razlike u vrednostima stepena degradacije površine rastu sa porastom broja ciklusa termošoka, u najvećoj meri kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C i u najmanjoj kod sinterovanih na 1600 °C. Postojanje određenog nivoa oštećenja pre termošoka se tumači prisustvom defekata, obično pora i prskotina u mikrostrukтури koje imaju bitan uticaj na svojstva materijala.

U slučaju ispitivanih uzoraka, izmereni stepen oštećenja površine i unutrašnjosti tokom termošoka bio je takav da stvaranje i rast prskotina nije prelazilo nivo razaranja materijala. Takođe se uočava da su prskotine i defekti na površini i unutar uzoraka vidljivi i detektovani pre ispitivanja termostabilnosti, ali je bilo evidentno da se njihov rast tokom testa odvija veoma sporo.

Ultrazvučna merenja korišćena su za određivanje brzine ultrazvuka i modula elastičnosti, kao i prisustvo defekata u unutrašnjosti uzoraka, odnosno da detektuju i prate stvaranje (nukleaciju) i razvoj (širenje) prskotina unutar materijala koji je podvrgnut termošoku. Tokom

testa došlo je do smanjenja brzine ultrazvučnog talasa odakle se može zaključiti da dolazi do stalnog razvoja i rasta prskotina, što je bilo pokazatelj da je došlo do degradacije materijala.

Promena brzine ultrazvuka i Jungovog modula elastičnosti korelisana je sa brojem ciklusa termošoka, stepenom oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka. U svim slučajevima bio je uočljiv trend opadanja ultrazvučne brzine tokom testiranja, dok je stepen korelacije u svim slučajevima bio veliki. Rezultati brzine ultrazvuka potvrđuju postojanje poroziteta uzorka pre termošoka, dok su promene ultrazvučne brzine takve da je u početku, do 20. ciklusa, nagib V-N krive najveći, što je pokazatelj da se prskotine stvaraju na početku eksperimenta odmah nakon nekoliko ciklusa termošoka, dok se njihov rast odvijao veoma sporo.

Pad brzine kako transverzalnog tako i longitudinalnog talasa tokom celog eksperimenta bio je najveći kod uzoraka tretiranih na 1600 °C, tako da je kod ove serije uzoraka degradacija unutar materijala bila najveća. Promene ultrazvučnih brzina kod sve tri serije su pokazale da je materijal veoma stabilan tokom testiranja i da će pokazati odlično ponašanje pri termošoku, pošto pad brzine nije bio mnogo ispod vrednosti brzine pre termošoka, odnosno da broj stvorenih prskotina i njihov rast neće voditi brzom degradaciji čvrstoće i modula elastičnosti. Izračunate vrednosti Jungovog modula elastičnosti mogu se korelisati sa brojem ciklusa naglog hlađenja, pokazujući da sa povećanjem broja ciklusa dolazi do smanjenja modula elastičnosti. Rezultati potvrđuju da je pre izlaganja termošoku materijal bio porozan, ali da je njegova degradacija bila veoma stabilna. Vrednosti modula elastičnosti u tri pravca ukazuju da su uzorci sinterovani na sve tri temperature anizotropni, heterogeni i veoma elastični. Opadanje modula elastičnosti može se tumačiti skupljanjem uzoraka, porastom poroznosti, promenama u unutrašnjim elastičnim svojstvima između hidratiranih i dehidratiranih faza, mikroprskotinama unutar mikrostrukture usled unutrašnjih naprezanja i skupljanja zrna tokom dehidratacije.

Rezultati promene pritisne čvrstoće dobijeni su standardnom laboratorijskom procedurom koja spada u destruktivne metode ispitivanja. Promene pritisnih čvrstoća sve tri serije betona tokom testa na termošok pokazuju izraženu linearnu zavisnost promene sa brojem ciklusa. Najbolju korelaciju promene pritisne čvrstoće sa brojem ciklusa termošoka pokazali su uzorci sinterovani na 1100 °C i 1600 °C, dok su najveći pad čvrstoće pokazali uzorci sinterovani na 1600 °C. Sa druge strane, kao najstabilniji se pokazao beton sinterovan na 1300 °C, s obzirom da

je pad pritise čvrstoće tokom termošoka najmanji za ovu seriju uzoraka; gubitak čvrstoće posle 110. ciklusa iznosio je samo 21 %. Na osnovu kritične čvrstoće (40 - 50 % od orginalne) predviđen je kritičan broj ciklusa koje neki uzorak može da izdrži. Predviđen kritični broj ciklusa do pucanja pri termošoku uzoraka sinterovanih na 1100 °C iznosi 83 ciklusa naglih hlađenja i zagrevanja, sinterovanih na 1300 °C iznosi 241 ciklus, a uzorka sinterovanih na 1600 °C iznosi 68 ciklus. Prvi pokazatelj da je materijal sinterovan na sve tri temperature veoma stabilan tokom termošoka dali su rezultati merenja brzine ultrazvuka i stepena oštećenja (površine i unutrašnjosti), dok je potvrda stigla od eksperimentalnih vrednosti pritiskih čvrstoća.

Na osnovu rezultata dobijenih analizom slike (stepen oštećenja površine i unutrašnjosti uzorka) i ultrazvučnih merenja razvijeni su odgovarajući empirijski modeli za degradaciju čvrstoće materijala tokom termošoka koji predviđaju vek trajanja materijala u uslovima naglih promena temperature i broj ciklusa termošoka do pucanja. Rezultati razvijenih modela su validovani sa rezultatima stvarne pritise čvrstoće, određene standardizovanom metodom, na osnovu čega je određeno koji model najpribližnije predstavlja pokazatelj promene čvrstoće tokom termošoka i najadekvatnije odgovara ponašanju materijala. Prva grupa modela zasnovana je na rezultatima dobijenim iz merenja brzine ultrazvuka (transverzalnog i longitudinalnog talasa), druga grupa na bazi stepena razaranja površine i treća na stepenu razaranja unutrašnjosti uzorka.

Jedan od ciljeva ove teze bio je analiza parametara koji utiču na ponašanje materijala pri termošoku i da se na taj način ukoliko je moguće poboljša termostabilnost. Prvi parametar otpornosti na termošok (R) pokazuje isti trend za sve tri temperature sinterovanja; R raste sa brojem ciklusa termošoka, što se može objasniti padom čvrstoće i Jungovog modula tokom testa na termošok. Linearna regresiona analiza je pokazala da parametri otpornosti na lom dobro da korelišu sa brojem ciklusa naglog hlađenja u vodi, dok najbolju korelaciju pokazuju uzorci sinterovani na 1600 °C. Pored toga, koeficijent korelacije uzoraka sinterovanih na 1100 °C i 1300 °C je vrlo visok. Parametar R najbrže raste kod uzoraka sinterovanih na 1600 °C, dok će kod uzoraka sinterovanih na 1100°C i 1300°C najsporije doći do stvaranja prskotina s obzirom da parametar R kod njih najsporije raste. Vrednost parametra otpornosti na oštećenje (R'') opada tokom termošoka, što je očekivano pošto parametar oštećenja pokazuje veći uticaj na

degradaciju čvrstoće. Uzorci čije su vrednosti R'''' parametra bile najniže i najviše, pokazali su veću degradaciju čvrstoće do oko npr. 32 % i 31,8 % za uzorke sinterovane na 1600 °C i 1100 °C, posle 40 ciklusa termošoka. U slučaju uzorka tretiranog na 1300 °C kod kojih su vrednosti parametara R'''' bile između uzoraka sinterovanih na 1600 °C i 1100 °C, pad čvrstoće nakon 40. ciklusa je iznosio samo 16,7 %. Stoga, može se reći da se gubitak čvrstoće poklapa sa predviđanjima vezanim za parametar R'''' . Na osnovu linearne regresione analize primećuje se da kod uzoraka sinterovanih na 1100 °C ima priličnog rasipanja rezultata i da nema pouzdanog trenda. Jedino se pouzdano može tvrditi da sa porastom broja ciklusa dolazi do pada vrednosti parametra otpornosti na oštećenje R'''' . Sličnu promenu pokazuju i uzorci sinterovani na 1300 °C i 1600 °C, stim da je kod ovih uzoraka rasipanje rezultata parametra R'''' bilo mnogo manje izraženo.

Keramički i vatrostalni materijali imaju veoma dobra mehanička svojstva uključujući tvrdoću i čvrstoću, odličnu otpornost na habanje, veliku otpornost na visokim temperaturama i na termošok, tako da se moglo očekivati da će imati i dobru otpornost na kavitaciju. Step en oštećenja površine uzoraka i brzina erozije prilikom kavitacije praćen je na dva načina: analitičkom metodom preko gubitka mase i analizom slike fotografija površine uzoraka pre i tokom testa, čime su praćene morfološke promene kavitacionih oštećenja. Na osnovu gubitka mase sa vremenom testiranja se uočava da su vrednosti brzine kavitacione erozije veoma niske i međusobno bliske u slučajevima uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C, što je pokazatelj velike otpornosti na kavitaciju, dok su uzorci sinterovani na 1100 °C pokazali veoma lošu otpornost na kavitaciju. U poređenju rezultata dobijenih tokom testa otpornosti na kavitaciju niskocementog betona sa metalnim materijalima zaključuje se da su vrednosti gubitka mase veoma slični. Stoga se može zaključiti da ispitivani materijal sinterovan na 1300 °C i 1600 °C pokazuje odličnu otpornost na kavitaciju. Rezultati stepena oštećenja površine tokom kavitacije pokazuju da je površinska erozija u veoma dobroj korelaciji sa vremenom, dok je nivo erozije površine uzoraka sinterovanih na 1300 °C i 1600 °C slično gubitku mase. Uzorci sinterovani na višim temperaturama (1300 °C i 1600 °C) pokazuju manji step en oštećenja tokom testiranja na kavitaciju, dok uzorci sinterovani na 1100 °C su posle samo 30 minuta pokazali neprihvatljivo veliki step en oštećenja.

Najbolju otpornost na kavitaciju i najmanju površinsku eroziju pokazali su uzorci sinterovani na 1300 °C, što se može objasniti mehaničkim svojstvima, mikrostrukturom i veličinom zrna.

Generalno, dobijeni rezultati pokazuju da niskocementni betoni sinterovani na 1300 °C i 1600 °C pokazuju veoma dobru otpornost na kavitaciju, dok se buduća primena ovog materijala kao klasičnog vatrostalnog materijala može usmeriti i na primenu u uslovima gde je otpornost na kavitaciju neophodna.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

ISPITIVANJE UTICAJA TEMPERATURE SINTEROVANJA NA TERMOSTABILNOST NISKOCEMENTNIH VISOKOALUMINATNIH VATROSTALNIH BETONA

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 25. VI 2014.

Потпис

Сенџ Маринковић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**ISPITIVANJE UTICAJA TEMPERATURE SINTEROVANJA
NA TERMOSTABILNOST NISKOCEMENTNIH
VISOKOALUMINATNIH VATROSTALNIH BETONA**

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

У Београду, 25. VI 2014.

Потпис
Стево Марковић